

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-169829

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

C08G 18/38

C08G 18/10

C08G 18/79

C09D175/04

C09J175/04

C09K 3/10

(21)Application number : 07-331373

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 20.12.1995

(72)Inventor : KIMURA KAZUTOSHI

TAKEDA TOSHIMITSU

HOSODA HIROYUKI

ISHIKAWA KAZUNORI

OKUDAIRA HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 06326153

Priority date : 27.12.1994

Priority country : JP

06326154

27.12.1994

07118678

17.05.1995

JP

07180040

17.07.1995

JP

07220113

29.08.1995

JP

07272370

20.10.1995

JP

JP

JP

JP

JP

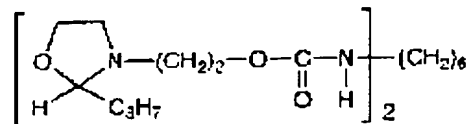
JP

## (54) COLD-CURING POLYURETHANE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a cold-curing polyurethane compsn. which is excellent in storage stability and curability, does not foam during curing, does not emit an irritant odor, and does not corrode an adherend by compounding a polyisocyanate compd. or a urethane prepolymer, an oxazolidine compd., and a compd. which accelerates the opening of an oxazolidine ring.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by compounding a polyisocyanate compd. or a urethane prepolymer (A), an oxazolidine compd. (B), and a compd. which accelerates the opening of an oxazolidine ring (C). Component A is pref. a urethane prepolymer formed from a polyol and a polyisocyanate in an equivalent ratio of hydroxyl group to isocyanate group of lower than 1, e.g. 0.95-0.75.



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A) the poly isocyanate compound or an urethane prepolymer, and B -- a room-temperature-curing mold polyurethane constituent characterized by containing an oxazolidine compound which has at least one oxazolidine ring, and a ring breakage promotion compound of C oxazolidine ring.

[Claim 2] A room-temperature-curing mold polyurethane constituent characterized by containing D denaturation carbodiimide compound further in a constituent of claim 1.

[Claim 3] A room-temperature-curing mold polyurethane constituent according to claim 1 or 2 which is a thing containing a reactant of an urethane prepolymer which said oxazolidine compound B becomes from the poly isocyanate compound or organic isocyanate, and polyols, and N-hydroxyl alkyl oxazolidine.

[Claim 4] A room-temperature-curing mold polyurethane constituent according to claim 1 to 3 whose ring breakage promotion compound of said C oxazolidine ring is a hydrolysis nature ester compound.

[Claim 5] A room-temperature-curing mold polyurethane constituent according to claim 1 to 3 whose ring breakage promotion compound of said C oxazolidine ring is mixture or an addition product of p-tosyl isocyanate, and an oxygenated organic compound or a sulfur compound.

[Claim 6] A room-temperature-curing mold polyurethane constituent according to claim 1 to 3 whose ring breakage promotion compound of said C oxazolidine ring is an organic bismuth compound.

[Claim 7] A room-temperature-curing mold polyurethane constituent according to claim 1 to 3 whose ring breakage promotion compound of said C oxazolidine ring is the mixture of a compound chosen from each group of mixture of group e ORUTOGI acid ester and an organic silicate, group fp-tosyl isocyanate, and an oxygenated organic compound and a sulfur compound or an addition product, and a group g organic bismuth compound at least one or more, respectively.

---

[Translation done.]

Component B is pref. an isocyanatooxazolidine compd. (e.g. a compd. represented by formula I). Component C, when hydrolyzed, generates a free acid, which accelerates the opening of an oxazolidine ring, an example being methyl o- formate. The compsn. may further contain a modified carbodiimide compd. (D). The compounding ratio by wt. of A:B:C:D is 100:(0.1-200):(0.1-5.0):(0.1-2.5).

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3169051

[Date of registration] 16.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] It is related with a room-temperature-curing mold urethane constituent very useful as the adhesives of a polyurethane resin system, a coating material, a sealing material, a primer, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since polyurethane can be hardened with moisture in ordinary temperature and is excellent in many properties, such as elasticity or an adhesive property, it is used for a sealing agent, a waterproofing agent, adhesives, etc. The polyurethane system sealing agent used for such a use has a 1 liquid type thing and a 2 liquid type thing, and before using base resin and a curing agent, it is necessary to mix a 2 liquid type thing. Although there is an advantage that the time amount which hardening takes is short and ends in order to mix to homogeneity before using it, since a mixed production process is performed on the spot at the time of execution, handling is complicated. On the other hand, since a 1 liquid type thing does not need to mix a component at the time of execution, it is easy handling and need has been increasing it. A 1 liquid type polyurethane constituent is mainly a moisture hardening mold, and since it hardens with the moisture with which the moisture or the blended compound in air was adsorbed, bridge formation hardening begins from the surface of a constituent, and advances inside. For this reason, by the time the used constituent hardens completely, the long duration of a round-head day will be required from half a day. Thus, since the hardening reaction began with the moisture which it compared with the 2 liquid type, and hardenability was inferior, and stuck to the moisture in air, or the component of a constituent during storage, the problem was in storage stability.

[0003] the curing agent which maintained especially the balance of an oxazolidine system of hardenability and storage stability in this as a moisture hardening mold latency curing agent although the oxazolidine system, the ketimine system, the enamine system, the thio silyl radical system, etc. were known -- it is -- the engine performance of a hardened material -- comparatively -- being good (JP,55-35407,B, JP,58-5913,B, and JP,58-5914,B) -- the attempt of oxazolidine which is going to change the 2nd place of a carbonaceous substituent, and is going to control the ring breakage speed (activity) of an oxazolidine ring has been made.

[0004] Furthermore, although it is indicated by JP,2-55715,A that the oxazolidine compound which has two oxazolidine rings in an isocyanate prepolymer, and the constituent which added aromatic series polyfunctional isocyanate show storage stability as a 1 liquid type urethane constituent, it is not necessarily enough. Although it is known that an acid like 2 ethyl hexanoic acid will promote the ring breakage of an oxazolidine ring, when it considers as a 1 liquid type urethane constituent, the acid itself reacts with urethane and storage stability is bad. When it considers as a 2 liquid type urethane constituent, problems, such as foaming by the reaction of an acid and isocyanate, may arise. Thus, the urethane prepolymer which has an isocyanate radical at the end will produce air bubbles in a hardened material, if carbon dioxide gas is generated and this becomes more than a constant rate, in case an isocyanate radical and moisture react.

[0005] As a method for solving such a problem, although JP,62-9155,B, JP,4-27962,B, JP,4-226522,A, JP,5-8730,B, etc. are illustrated, the method of adding ketimine, aldimine, or enamine in an urethane prepolymer is indicated by these. Although these methods have a remarkable effect to foaming control, the viscosity of a constituent rises during a mothball and a problem comes out of the compound used for these methods to storage stability. in order to raise hardenability -- a hydrogen chloride and tin (IV) -- (-- J. -- although using curing catalysts, such as an organic compound of Coatings Technology, 49,631(1977) .) or tin, or lead or the third class amine, had also been indicated, when a hydrogen chloride was used, the corrosion of an irritating odor or adherend became a problem. Moreover, as for a tin (IV) compound, storage stability usually gets worse very much.

[0006] this invention person etc. indicated the urethane constituent containing an urethane prepolymer, an oxazolidine system compound and a silyl ester compound, and a mono-isocyanate compound in JP,7-138336,A. This constituent makes the mono-isocyanate compound configuration business indispensable as a scavenger of the moisture in a system, a ring breakage oxazolidine system compound, or a free acid. However, addition of mono-isocyanate was not necessarily effective in improvement in storage stability, and also produced problems, such as a possibility of producing gelation by the case.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention tends to solve the trouble in the conventional technology, and tends to control it in the condition of a request of the speed and the degree of ring breakage of an oxazolidine ring in the constituent using an oxazolidine system compound as a latency curing agent, and tends to control foaming of the constituent at the time of hardening at the time of storage, and tends to offer the constituent which has a desired cure rate. If the hardening condition of an urethane system constituent can control if needed, each 1 liquid type and 2 liquid type room-temperature-curing mold urethane system constituent can be obtained, and adhesives, a primer, a coating agent, a sealing material, etc. can be appropriately manufactured according to the purpose of use.

[0008]

[Means for Solving the Problem] namely, this invention -- A poly isocyanate compound or an urethane prepolymer, and B -- a room-temperature-curing mold polyurethane constituent characterized by containing an oxazolidine compound which has at least one oxazolidine ring, and a ring breakage promotion compound of C oxazolidine ring is offered. The above-mentioned constituent is further provided with a room-temperature-curing mold polyurethane constituent characterized by containing D denaturation carbodiimide compound. An urethane prepolymer which said oxazolidine compound B becomes from the poly isocyanate compound or organic isocyanate, and polyols here, A constituent which is a thing containing a reactant with N-hydroxyl alkyl oxazolidine, Or a constituent whose ring breakage promotion compound of said C oxazolidine ring is a hydrolysis nature ester compound, A ring breakage promotion compound of said C oxazolidine ring Or p-tosyl isocyanate, A constituent which is mixture or an addition product with an oxygenated organic compound or a sulfur compound, and a ring breakage promotion compound of said C oxazolidine ring offer a constituent which is an organic bismuth compound.

[0009] Below, this invention is explained at details. The poly isocyanate compound or an urethane prepolymer which is the component A of this invention is a compound which constructs a bridge and hardens and serves as a macromolecule, while the amount of isocyanate base forms an urea bond by existence of water.

[0010] A poly isocyanate compound or an urethane prepolymer used for this invention is not limited especially that what is necessary is just the urethane prepolymer generally generated from polyol which is a kind of the Pori hydroxyl compound, and the poly isocyanate.

[0011] Polyol is the generic name of alcohols which replaced two or more hydrogen of a hydrocarbon with a hydroxyl group, for example, is the product which carried out the addition polymerization of one sort of alkylene oxide, such as ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, and a tetrahydrofuran, or the two sorts or more to a compound which has two or more active hydrogen. Here, as a compound which has two or more active hydrogen, polyhydric

alcohol, amines, alkanolamines, and polyhydric phenols are mentioned, for example. as polyhydric alcohol -- ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, a diethylene glycol, a glycerol, hexane triol, trimethylol propane, pentaerythritol, etc. -- moreover, as amines, ethylenediamine, a hexamethylenediamine, etc. can mention resorcinol and bisphenols as ethanolamine, propanolamine, etc. and polyhydric phenols as alkanolamines.

[0012] Polyester system polyols, such as polyolefine system polyols, such as a polytetramethylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol; a polyoxypropylene glycol, polyoxy butylene-glycol polyether system polyol, polybutadiene poly polyol, and polyisoprene polyol, other horse mackerel peat system polyols, lactone system polyol, and castor oil, etc. are desirable, and, specifically, it is also possible to use such polyols together if needed. Although these compounds may be used independently or two or more sorts may be used together, about 100 to 10000 thing of weight average molecular weight is desirable, and what is 500 to about 7000 is still more desirable.

[0013] As a poly isocyanate compound, there are various things used for manufacture of usual polyurethane resin. Specifically, 2 and 4-tolylene diisocyanate or 2, 6-tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, 4-diisocyanate and such denaturation articles, 1,5-naphthalene diisocyanate, tolidine di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, etc. are mentioned. These poly isocyanate compounds may be independent, or may use two or more sorts together.

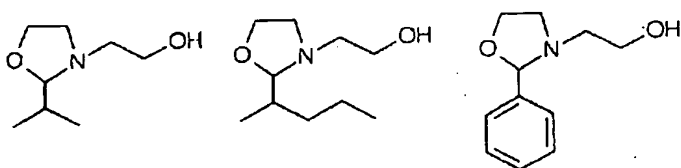
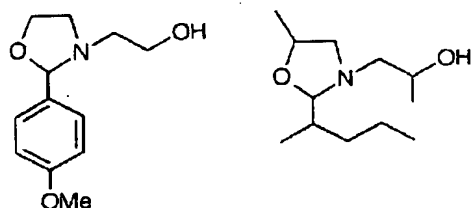
[0014] Although a quantitative ratio of the Pori hydroxyl compound in the case of urethane prepolymer manufacture which has an isocyanate radical at the end, and the poly isocyanate compound considers as a quantitative ratio from which hydroxyl per isocyanate radical in the poly isocyanate compound and in the Pori hydroxyl compound becomes one or less piece, the number of them is 0.95-0.75 preferably. Moreover, manufacture conditions of an urethane prepolymer are good on manufacture conditions of the usual urethane prepolymer. Namely, what is necessary is just to make an above-mentioned hydroxyl compound and the above-mentioned poly isocyanate compound react under ordinary pressure with reaction temperature of about 50-100 degrees C.

[0015] An oxazolidine compound which has at least one oxazolidine ring which is the component B of this invention is a compound which has heterocycle of a saturation 5 member ring containing oxygen and nitrogen, ring breakage is carried out under existence of moisture(water), it is the compound which has an oxazolidine ring which reacts with an isocyanate radical and is hardened; and, specifically, N-hydroxyalkyl oxazolidine and its poly isocyanate addition product, the oxazolidine silyl ether, carbonate oxazolidine, ester oxazolidine, etc. are mentioned.

[0016] A dehydration condensation reaction with alkanolamine, a ketone, or an aldehyde performs hydroxyalkyl oxazolidine. As an example of hydroxyalkyl oxazolidine 2-isopropyl-3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 2-(1-methylbutyl)-(which it lets be hydroxyalkyl oxazolidine (1) hereafter)3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 2(which it lets be hydroxyalkyl oxazolidine (2) hereafter)-phenyl-3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 2-(p-methoxyphenyl)-(which it lets be hydroxyalkyl oxazolidine (3) hereafter)3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 2-(2-methylbutyl)-(which it lets be hydroxyalkyl oxazolidine (4) hereafter)3-(2-hydroxyethyl)-5-methyl oxazolidine (it considers as hydroxyalkyl oxazolidine (5) hereafter) is mentioned.

[0017]

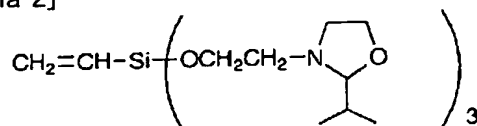
[Formula 1]

ヒドロキシアールキル  
オキサゾリジン (1)ヒドロキシアールキル  
オキサゾリジン (2)ヒドロキシアールキル  
オキサゾリジン (3)ヒドロキシアールキル  
オキサゾリジン (4)ヒドロキシアールキル  
オキサゾリジン (5)

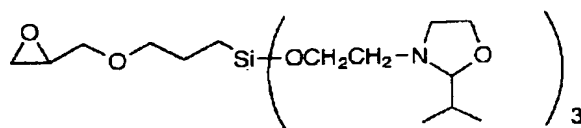
[0018] The oxazolidine silyl ether is obtained by the reaction with alkoxy silane, such as above-mentioned N-hydroxyalkyl oxazolidine, trimethoxysilane and a tetramethoxy silane, triethoxysilane, dimethoxy dimethylsilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane, and gamma-glycidoxypolytriethoxysilane. By making a titanium alkoxide, an aluminum alkoxide, or divalent Sn into a catalyst, this reaction is 40 degrees C - 160 degrees C, and is especially performed at 80 degrees C - 140 degrees C preferably.

[0019] Specifically, following oxazolidine silyl ether (1) - (3) is mentioned.

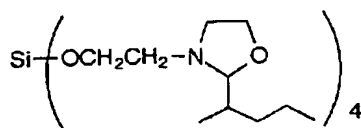
[Formula 2]



オキサゾリジンシリルエーテル (1)



オキサゾリジンシリルエーテル (2)

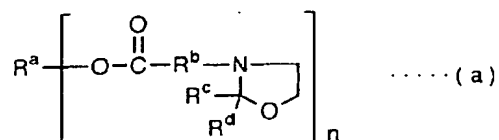


オキサゾリジンシリルエーテル (3)

[0020] The carbonate oxazolidine from which carbonate oxazolidine is obtained by the method of JP,5-117252,A is mentioned. It can obtain by making hydroxyalkyl oxazolidine, such as concrete for example, above-mentioned hydroxyalkyl oxazolidine (1), and carbonate, such as diaryl carbonate, dimethyl carbonate, and Zipro pyrene carbonate, react using polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol and a glycerol. 60-160 degrees C of this reaction are preferably performed at the temperature of the range of 100-140 degrees C under existence of ester interchange catalysts, such as sodium methylate. As for the addition of a catalyst, it is desirable that it is 50-1000 ppm to the total quantity of hydroxyalkyl oxazolidine, carbonate, and polyhydric alcohol.

[0021] Such carbonate oxazolidine is expressed with the following type (a).

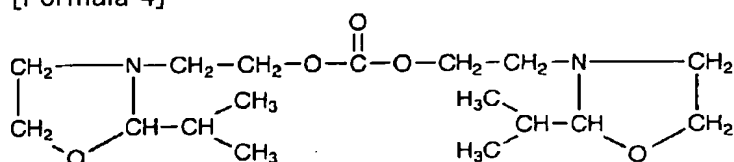
[Formula 3]



(n is the integer of 1-10 among a formula, and Ra and Rb are the organic radicals of 1-8 carbon numbers independently respectively.) Rc And Rd each -- they are a hydrogen atom or the organic radical of 1-8 carbon numbers independently. etc. -- it can illustrate and, more specifically, the following carbonate oxazolidine (1) is mentioned.

[0022]

[Formula 4]

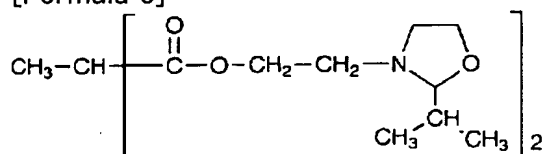


カーボネートオキサゾリジン (1)

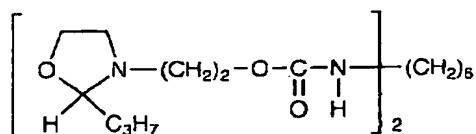
[0023] Various ester oxazolidine, such as ester oxazolidine obtained by the method of for example, a U.S. Pat. No. 3661923 official report and a U.S. Pat. No. 4138545 official report, can be used for ester oxazolidine, for example, it can obtain it by the reaction with the low-grade alkyl ether of above-mentioned hydroxyalkyl oxazolidine (1), dicarboxylic acid, or polycarboxylic acid. Specifically, the following ester oxazolidine (1) is mentioned. Furthermore, commercial items, such as the Bayer hardener OZ shown by the following type ester oxazolidine (2), can also be used.

[0024]

[Formula 5]



エステルオキサゾリジン (1)



エステルオキサゾリジン (2)

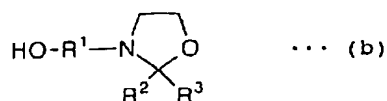
[0025] As for the content of these oxazolidine compounds B, it is especially desirable to the urethane prepolymer A100 weight section 1 - 20 weight section and that it is 2 - 10 weight section in respect of the balance of storage stability and hardenability.

[0026] The oxazolidine compound B which has three or more oxazolidine rings may be used into 1 molecule, and this compound is compounded as a compound which has three or more oxazolidine rings in 1 molecule by reacting N-hydroxyalkyl oxazolidine and the poly isocyanate compound which are expressed with following (b).

[0027]

[Formula 6]





[0028] It is R<sup>1</sup> here. It is the divalent aliphatic hydrocarbon radical which has the shape of a straight chain and branched chain of carbon numbers 2-3, for example, an alkylene group, an alkenylene group, and alkynylene group are shown. Moreover, R<sup>2</sup> And R<sup>3</sup> A hydrogen atom or the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 is shown independently respectively. N-hydroxyalkyl oxazolidine expressed with the above-mentioned formula (b) is compounded by the well-known method from a corresponding aldehyde or a corresponding ketone, and N-hydroxy alkylamine.

[0029] As an aldehyde, formaldehyde, an acetaldehyde, propionaldehyde, A butyraldehyde, isobutyraldehyde, a valeraldehyde, 2-methylbutyl aldehyde, 3-methylbutyl aldehyde, a hexyl aldehyde, 2-methyl pentyl aldehyde, Aliphatic series aldehydes, such as octyl aldehyde, 3 and 5, and 5-trimethylhexyl aldehyde; A benzaldehyde, A methyl benzaldehyde, a trimethyl benzaldehyde, an ethyl benzaldehyde, An isopropyl benzaldehyde, an isobutyl benzaldehyde, a methoxy benzaldehyde, Aromatic aldehyde, such as a dimethoxy benzaldehyde and a trimethoxy benzaldehyde; An acetone, Ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, methyl isopropyl ketone, a diethyl ketone, methyl butyl ketone, methyl isobutyl ketone, a methyl-t-butyl ketone, diisobutyl ketone, cyclopentanone, and a cyclohexanone, are suitable.

[0030] As N-hydroxy alkylamine, a bis--N-(2-hydroxyethyl) amine, a bis--N-(2-hydroxypropyl) amine, and an N-(2-hydroxyethyl)-N-(2-hydroxypropyl) amine are suitable.

[0031] Although an aldehyde or an above-mentioned ketone, and above-mentioned hydroxy alkylamine react by this molar quantity of the nitrogen corresponding to the number of mols of an aldehyde or a ketone, it is desirable to use an aldehyde or a ketone superfluously in 1.01-1.5. It is the range of 1.01-1.1 especially preferably. Separation with a product is difficult for the N-hydroxy alkylamine with this unreacted reason, and it is because it becomes the cause of a fall of storage stability in order to react with isocyanate.

[0032] As for reaction temperature, it is desirable in solvents, such as toluene and a xylene, to carry out under reflux conditions. As for reaction time, considering as 6 - 24 hours is desirable, and it is desirable to consider as 8 - 12 hours especially. The reason for having made reaction time into this range is imperfect [ a reaction ], and is because a reaction mixture will color if it exceeds 24 hours in less than 6 hours. Moreover, it is desirable to perform a reaction in the usual ambient atmosphere.

[0033] In 1.01-1.5, the above-mentioned aldehyde or a ketone is preferably used for 1.1 excesses to the above-mentioned hydroxy alkylamine as mentioned above. It is made to react preferably under reflux conditions for 8 to 12 hours for 6 to 24 hours. N-hydroxyalkyl oxazolidine which distills off under reduced pressure of a superfluous aldehyde or a superfluous ketone, and is expressed with an above-mentioned formula (b) after reaction termination is obtained.

[0034] The poly isocyanate compound is the poly isocyanate which has an organic radical. For example, polyhydric alcohol, such as a glycerol, hexane triol, trimethylol propane, or a polypropylene glycol PARAFENI range isocyanate, tolylene diisocyanate, tetramethylene di-isocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, xylenediisocyanate, octadecyl diisocyanate, Naphthalene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, A resultant with isophorone diisocyanate, such denaturation articles, etc., Or the compound which has three or more isocyanate radicals in one molecule which forms an isocyanurate ring and is obtained by carrying out 3 \*\*\*\*s of diisocyanate compounds, such as tetramethylene di-isocyanate and hexamethylene di-isocyanate (HDI), under existence of a catalyst is mentioned. These poly isocyanate compounds may be independent, or may use two or more sorts together.

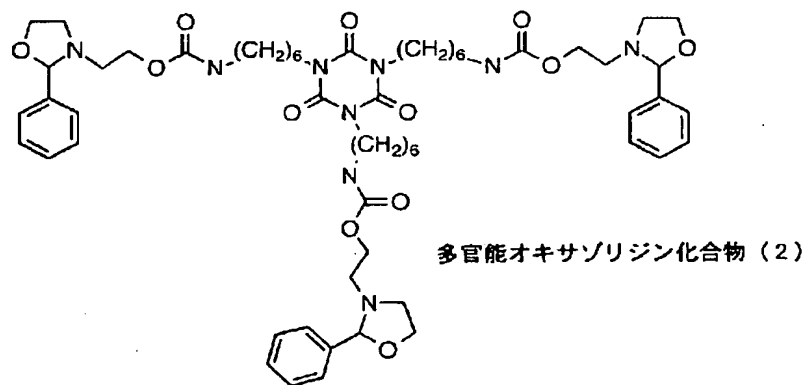
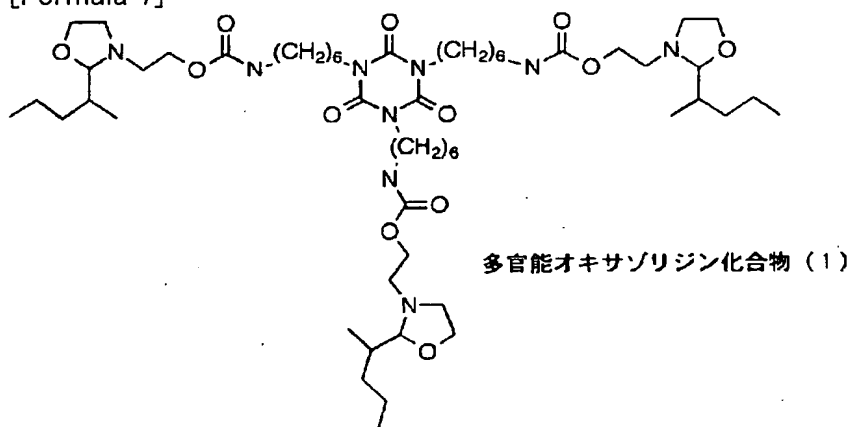
[0035] The oxazolidine compound B which has three or more oxazolidine rings in one molecule is a resultant compoundable by making N-hydroxyalkyl oxazolidine expressed with the above-mentioned formula (b), and the poly isocyanate compound react under ordinary pressure with the reaction temperature of 50 degrees C - about 100 degrees C. Moreover, solvents, such as toluene and a xylene, may be used in order to lower viscosity in the case of composition.

[0036] The quantitative ratio of N-hydroxyalkyl oxazolidine and the poly isocyanate compound is good for the poly isocyanate compound to make it react by one mol per one mol of hydroxyls of N-hydroxyalkyl oxazolidine. If there are more poly isocyanate compounds than one mol, the unreacted organic poly isocyanate will increase, and the hardenability at the time of mixing an urethane prepolymer worsens. If there are few poly isocyanate compounds than one mol, unreacted N-hydroxyalkyl oxazolidine which does not act as a 3 functionality cross linking agent in a reaction mixture will increase, consequently hardenability will worsen.

[0037] As an example of a compound of having three or more oxazolidine rings, the polyfunctional oxazolidine compound (1) expressed with the following formula, the polyfunctional oxazolidine compound (2) expressed with the following type are mentioned to such one molecule.

[0038]

[Formula 7]

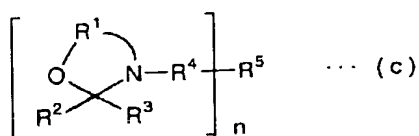


[0039] As for the content of the oxazolidine compound which has three or more oxazolidine rings in 1 molecule, it is desirable that the number of mols of the oxazolidine ring in a curing agent uses the amount of the number of mols of NCO in the poly isocyanate compound or the urethane prepolymer A100 weight section which becomes 0.2 to 1.0 times preferably 0.1 to 1.0 times. When this amount out of range is used, it is because residual tucks increase in number.

[0040] It is the latency curing agent which has especially the functional group which is the isocyanate oxazolidine compound expressed with the following type (c), carries out ring breakage with the water in air, generates an imino group and a hydroxyl group, and causes crosslinking reaction two or more preferably. It reacts with an isocyanate radical, and an urea bond is formed, a hydroxyl group also reacts with an isocyanate radical, and the generated imino group forms a urethane bond, and promotes bridge formation.

[0041]

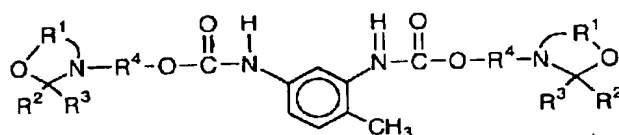
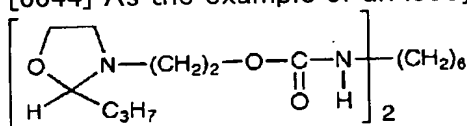
[Formula 8]



[0042] Here, it is R1. Although it is the alkylene group of carbon numbers 2-6, it is desirable that it is the compound which forms the oxazolidine ring of carbon numbers 2 or 3. It is desirable more preferably to form the oxazolidine compound of a carbon number 2. R2 And R3 They are a hydrogen atom, a with a carbon numbers of one or more alkyl group, the alicyclic alkyl group of carbon numbers 5-7, or the aryl group of carbon numbers 6-10 independently, respectively. R4 It is desirable that it is an aryl group including the alkylene group of carbon numbers 2-6, an aryl group, the alkylene group of the carbon numbers 2-6 including a urethane bond, or a urethane bond, and is the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-5 which has a urethane bond.

[0043] R5 What is necessary is to be the radical obtained by removing an isocyanate radical from n poly isocyanates, and just to form the frame of an isocyanate compound. It is desirable that it is a compound used as the frame of diisocyanate or tri-isocyanate compound. n is the integer of 1-4 and it is desirable that it is 2 or 3. The hardened material which was able to balance tensile strength and a \*\*\*\* pace of expansion especially as n is 2 or 3 is obtained. If 3 is exceeded, it will become it is hard and weak, and hardening will become inadequate if it is less than two.

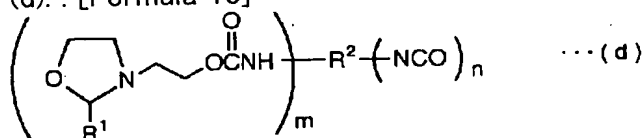
[0044] As the example of an isocyanate oxazolidine compound, [Formula 9]



Polyfunctional oxazolidine, such as which TDI base, the MDI base, the XDI base, and the HDI base, etc. is mentioned, and commercial items, such as the Bayern hardener OZ, can be used.

[0045] Other examples with a desirable isocyanate oxazolidine compound are the following types

(d). : [Formula 10]



(-- the integer of 1-6 and n of the residue and m which R1 removes a five or more carbon atomic numbers aliphatic hydrocarbon radical among a formula, and R2 removes an isocyanate radical from the organic poly isocyanate, and are obtained are the integers of 0-4.) -- it is the oxazolidine compound shown.

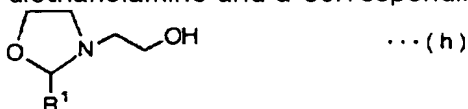
[0046] The inside of the above-mentioned formula, and R1 Five or more carbon atomic numbers, it is the aliphatic hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 5-15 preferably, for example, n-pentyl, 2-methyl pentyl, 3-methyl pentyl, 3 and 5, 5-trimethyl pentyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-deca nil, n-undecanyl, n-dodecanyl, n-trideca nil, n-tetra-deca nil, etc. are mentioned. Especially, the case of the carbon atomic numbers 5-10 is desirable. And R1 The substituent of a location has [ both substituents ] too quick hydrolysis in aliphatic hydrocarbon, and storage stability is bad. Moreover, R1 Hydrolysis is slow in it being an aromatic series radical, and hardenability is bad. Furthermore, in four or less carbon atomic number, hydrolysis is comparatively quick and storage stability is bad. Moreover, it is R1 as a former and oxazolidine compound. Although there are some which indicate the compound which is the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-6, there is no technology of recognizing the difference in the effect as

a latency curing agent by the difference in the carbon number within the limits of this concretely.

[0047] R2 It may be the residue obtained from the organic poly isocyanate except for an isocyanate radical, and any of aliphatic series, alicyclic, and aromatic series are sufficient. For example, these carbodiimide denaturation radicals or an isocyanurate denaturation radical is mentioned to aromatic series aliphatic series radicals, such as alicyclic hydrocarbon radicals, such as aliphatic series radicals, such as aromatic series radicals, such as tolylene, diphenylmethane, phenylene, and polymethylene polyphenylene, and hexamethylene, and an isophorone, and a xylene, and a pan, and it is used for them as one sort or two sorts or more of such combination.

[0048] As for m, it is desirable especially the integer of 1-6 and that it is 2-3 in respect of hardenability and the physical properties of a hardened material. Moreover, as for n, it is desirable especially the integer of 0-4 and that it is 0-2 in respect of hardenability.

[0049] The manufacture method of the isocyanate oxazolidine compound shown by the formula (c) compounds N-hydroxyethyl oxazolidine shown by the following formula (h) from a. diethanolamine and a corresponding aldehyde, [Formula 11]



(R1 is five or more carbon atomic numbers aliphatic hydrocarbon among a formula.)

[0050] b. Compound N-hydroxyethyl oxazolidine shown by the obtained formula (h), and the organic poly isocyanate. The manufacture methods of the oxazolidine compound of this invention may be production process a. and b., or may be only production process b. The reaction of a. is dropped and is made to react under existence of organic solvents, such as benzene, toluene, and a xylene, as the reaction temperature of 70-150 degrees C, and a solvent. A reaction mixture is made to flow back under an oil bath after dropping termination for 5 to 10 hours. Moreover, the reaction of b. mixes N-hydroxyethyl oxazolidine and the organic poly isocyanate, is 60-90 degrees C, and is made to react for 5 to 10 hours. Moreover, temperature may be changed in the middle of a reaction if needed.

[0051] As an aldehyde used, n-hexanal, 2-methyl pentanal, 2-methyl heptanal, n-octanal, 3 and 5, 5-trimethyl hexanal, n-decanal \*\*n-undecanal, n-dodeca NARU, n-trideca NARU, n-tetra-decanal \*\*n-PENTADEKANARU, etc. are mentioned, and these aldehydes are available as a commercial item.

[0052] Moreover, as organic poly isocyanate used in order to compound an isocyanate oxazolidine compound, both aliphatic series alicyclic and aromatic series are usable. For example, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 and 4 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, aromatic series poly isocyanate [, such as polymethylene polyphenylene poly isocyanate, ]; -- aliphatic series poly isocyanate [, such as hexamethylene di-isocyanate, ]; -- alicyclic poly isocyanate [, such as isophorone diisocyanate, ]; -- KISHIRE Aromatic series aliphatic series poly isocyanate [, such as NJIISO cyanate, ]; and these carbodiimide denaturation, or isocyanurate denaturation poly isocyanate is mentioned, and it is used as one sort or two sorts or more of such combination.

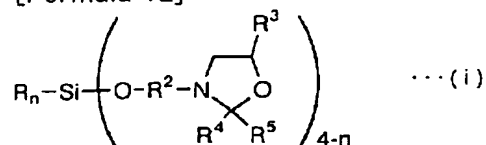
[0053] The isocyanate oxazolidine compound obtained as mentioned above has the property of being able to adjust physical properties variously by relation with Component A.

[0054] Other examples with desirable Component B are the oxazolidine silyl ether, for example, can be compounded by the reaction of the oxazolidine and the halogenation silyl compound which are obtained by the reaction of the oxazolidine and alkoxysilane containing the (i) hydroxyl group, or have the (ii) hydroxyl group etc. In this, by making a titanium alkoxide, an aluminum alkoxide, or a divalent tin compound (Sn2+) into a catalyst, the reaction of (i) is 40-160 degrees C, and is especially performed at 80-140 degrees C preferably. It may add as it is, or a catalyst may be melted and used into the solution of organic solvents, such as a xylene. As for the amount of such catalyst used, it is especially desirable to the oxazolidine 100 weight section 0.01 - 5 weight section and that it is 0.1 - 2 weight section in respect of the purity of reaction time

and a product.

[0055] As for such the oxazolidine silyl ether, it is desirable that it is the compound shown by the following formula (i).

[Formula 12]



n is the integer of 0-3 among a formula.

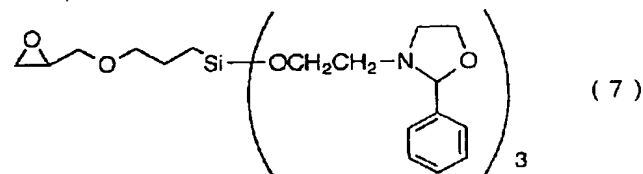
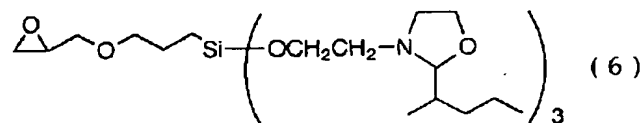
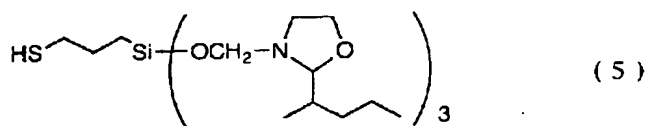
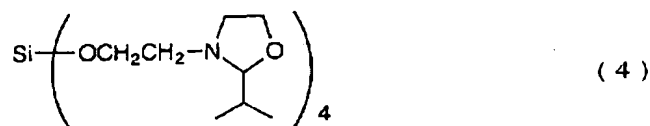
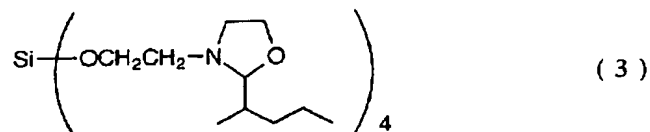
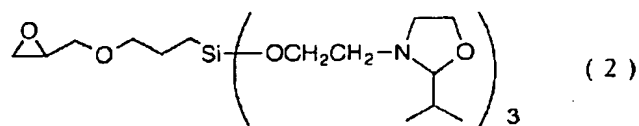
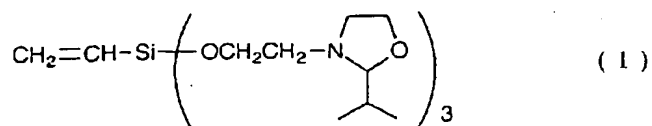
[0056] The alkyl group in which R has a hydrogen atom and 1-12 carbon atomic numbers, an alkoxyalkyl group, an alicycle radical, an alkoxy group, an acryloxyalkyl radical, an amino alkyl group, or a mercapto alkyl group; a vinyl group, a phenyl group, the amino group, etc. are mentioned, for example, a methyl group, an ethyl group, a vinyl group, a meta-acryloxypropyl radical, an epoxycyclohexyl radical, a glycidoxy propyl group, an aminoethyl radical, an aminopropyl radical, a phenyl group, the amino group, and a mercapto propyl group are illustrated. n may be independently another radical respectively the case of two or more, or R group may be the same radical.

[0057] R2 It is desirable especially the alkyl group of carbon numbers 2 or 3 and that they are an ethyl group and an isopropyl group. R3 It is desirable that they are a hydrogen atom or a methyl group. R4 and R5 They are a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 independently respectively. Furthermore, alkoxy phenyl groups, such as an isopropyl group, an isopentyl radical, and a phenyl group, for example, a methoxyphenyl radical etc., are mentioned, and it is preferably [ that they are the carbon atomic numbers 3-12 ] and specifically R4 and R5 especially. It is desirable that inner one side is a hydrogen atom in respect of storage stability and hardenability.

[0058] Oxazolidine silyl ether compound (1) - (7) an example is indicated to be by the following formula is mentioned.

[0059]

[Formula 13]



[0060] As for the amount of the oxazolidine silyl ether of Component B to the urethane prepolymer of Component A, the (Si-O)/NCO ratio of the silyl ether group in an OKISAZORIJI compound and the isocyanate radical in an urethane prepolymer is added in 1 / 1 - 1/30 especially 1 / 2 - 1/20. Foaming control is inadequate if fewer [ if there is more oxazolidine silyl ether than this range, hardening will become inadequate, and ] than this range.

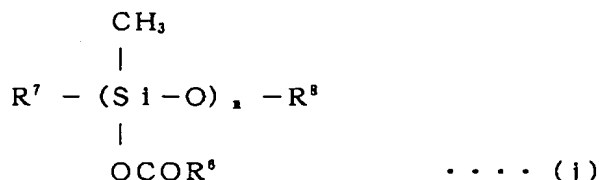
[0061] It hydrolyzes mainly with moisture, and the ring breakage promotion compound of the oxazolidine ring of the component C of this invention produces a free acid, and promotes the ring breakage of an oxazolidine ring. Preferably, as for Component C, the compound of the following e, f, and g group is mentioned.

[0062] e) Hydrolysis nature ester compound ORUTOGI acid ester is illustrated, this is alkyl ester of an ORUTOGI acid and ORUTOGI acid methyl and ethyl orthoformate are mentioned. 0.1-5 weight section content of the ORUTOGI acid ester is preferably carried out to the poly isocyanate compound of Component A, or the urethane prepolymer 100 weight section more preferably than 0.01-10. The reason made into this range is that a possibility that the free acid produced after that will react with the isocyanate radical itself will arise if excessive-amount addition is carried out.

[0063] An organic silicate has the structure of either the following general formula (j) or (k), and is manufactured from a carboxylic acid and a silanol. That is, the silyl ester compound used by this invention may be divided into the polymerization ester which has siloxane joint Si-O-Si, and the monomer ester which does not have this structure, and may be which ester.

[0064] A silyl ester compound acts on the bottom of existence of water as a source of supply of a free acid. The acid which separated here promotes the ring breakage of an oxazolidine system compound, and serves as a bridge formation accelerator to which the polymerization of an oxazolidine system compound and an urethane prepolymer is urged.

[0065]



Here, it is R<sup>6</sup>. It is the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1-20, and by existence of water, an ester bond goes out and an acid separates. As a separating acid, an acetic acid and a propionic acid are desirable. R<sup>7</sup> It is the alkoxy group of carbon numbers 1-5, and it is desirable that they are carbon numbers 1-3. R<sup>8</sup> It is the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1-5. m is an integer.

[0066]

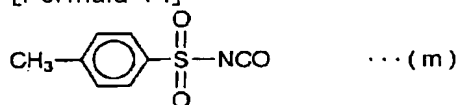
R<sub>94-n</sub>Si(OCOR<sub>10</sub>)<sub>n</sub> ... (k)

Here, it is R<sup>9</sup>. The alkyl group of carbon numbers 1-5, an allyl group or an aralkyl radical, and R<sub>10</sub> are the alkyl groups, aryl groups, or aralkyl radicals of carbon numbers 1-20, and it is desirable that they are carbon numbers 2 or 3. n is the integer of 1-4. An organic silicate makes 0.01 - 10 part carry out 0.1-5 weight section content to the poly isocyanate compound of Component A, or the urethane prepolymer 100 weight section. The reason made into this range is that a possibility that the free acid produced after that will react with the isocyanate radical itself will arise if excessive-amount addition is carried out.

[0067] f) p-tosyl isocyanate, and mixture with an oxygenated organic compound or a sulfur compound or addition product p-tosyl isocyanate is compounds expressed with the following formula (m), and although a phosgene can be used or it can obtain with the well-known isocyanate synthesis method by HOSUMAN decomposition, it can use commercial items, such as the additive TI by the Sumitomo Bayer urethane company.

[0068]

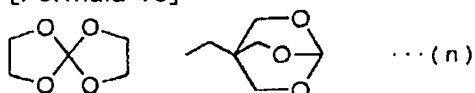
[Formula 14]



[0069] One or more sorts of both compounds may be used together and used for an oxygenated organic compound or a sulfur-containing organic compound, using one sort of compounds of either an oxygenated organic compound or a sulfur-containing organic compound. An oxygenated organic compound is an organic compound which has one or more oxygen atoms, and, specifically, can mention epoxy, ester, ether, acetals, orthochromatic ester, orthochromatic carbonate, carbonate, alcohols, and carboxylic acids to intramolecular. Especially, it is desirable to use ester, acetals, and orthochromatic ester in respect of storage stability.

[0070] They are still more specifically methyl acetate, methyl formate, ethyl acetate, an ethyl formate, a methyl acrylate, dioctyl phthalate (DOP), diethylether, dioxane, a tetrahydrofuran, phenyl glycidyl ether, butyl glycidyl ether, ethylene glycol wood ether, propylene glycol, a polypropylene glycol, ORUTOGI acid methyl, ethyl orthoformate, a diethyl acetal, 1, 3-dioxolane, or the following type (n).

[Formula 15]



\*\* -- SUPIRO orthochromatic carbonate [ like ], bicyclo orthochromatic ester, a methanol,

ethanol, propanol, a butanol, a pentanol, a hexanol, heptanol, an octanol, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, octylic acid, stearin acid, etc. are illustrated. Especially, when methyl formate, methyl acetate, ORUTOGI acid methyl, ethyl orthoformate, etc. are used, it is desirable in respect of storage stability.

[0071] A sulfur-containing organic compound is an organic compound which has one or more sulfur atoms, and, specifically, can mention sulfides, thioacetals, thioketals, thio orthochromatic ester, thio orthochromatic carbonate, thiols, etc. to intramolecular. Specifically, a diethyl sulfide, a propylene sulfide, thiirane, tetrahydrothiophene, a propane thiol, benzyl mercaptan, etc. can be mentioned. Especially, it is desirable to use tetrahydrothiophene, a propylene sulfide, etc. in respect of storage stability.

[0072] As for the content of mixture with p-tosyl isocyanate, an oxygenated organic compound, or a sulfur-containing organic compound, or an addition product, it is especially desirable to the polyurethane component A100 weight section 0.1 - 20 weight section and that it is 0.5 - 5 weight section in respect of storage stability etc.

[0073] Moreover, the group f used for this invention is following (type p):R1-SO<sub>2</sub> NHCO-R2 preferably. (p)

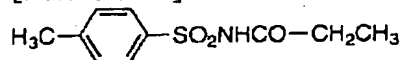
It comes out, and with the compound (sulfonamide derivative) expressed, under existence of moisture, it works as a hardening accelerator of the moisture hardenability urethane resin which consists of an isocyanate radical end polyurethane component and an oxazolidine component, and the hardenability of the urethane resin constituent of this invention is remarkably raised at a room temperature.

[0074] The inside of a formula, and R1 The organic radical of carbon numbers 1-12 is expressed. R1 As an example, although a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, a phenyl group, a toluyl radical, a p-toluyl radical, a xylyl group, etc. are mentioned, it is especially desirable R1. Examples are a methyl group, p-toluyl, etc. Moreover, R2 An organic radical may be expressed and nitrogen, sulfur, oxygen, and a silicon atom may be contained. R2 As an example, although a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a propoxy group, benzoyl, a cyanoethoxy radical, n-butyl imino group, a chloroethoxy radical, a dichloro ethoxy radical, a TORIKURORO ethoxy radical, etc. are mentioned, it is especially desirable R2. Examples are a cyanoethoxy radical, a TORIKURORO ethoxy radical, etc.

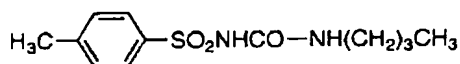
[0075] The compound by which the example of a compound expressed with a formula (p) is expressed with following sulfonamide compound (1) - (4) is mentioned.

[0076]

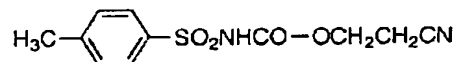
[Formula 16]



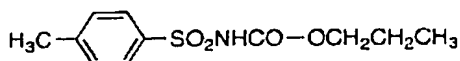
スルホンアミド化合物 (1)



スルホンアミド化合物 (2)



スルホンアミド化合物 (3)



スルホンアミド化合物 (4)

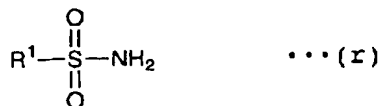
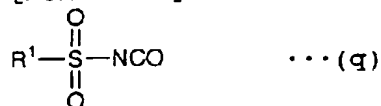
Especially, it is excellent that it is a sulfonamide compound (3) in respect of hardenability.



[0077] The sulfonamide derivative expressed with the formula (p) used for this invention can be manufactured by the reaction of the sulfonamide compound and acid halide which the isocyanate compound expressed with the i following type (q) and the compound which has active hydrogen in intramoleculars, such as alcohol, a mercaptan, an amine, an acid amide, and a silanol, are made to react, or are expressed with the ii following type (r).

[0078]

[Formula 17]



[0079] p-tosyl isocyanate can be illustrated as a sulfonyl isocyanate compound expressed with the following type (q). As alcohol, diols, such as mono-ol, such as a methanol, ethanol, propanol, n-propyl alcohol, a butanol, a pentanol, a hexanol, heptanol, an octanol, ethylene cyanohydrin, and trichloroethanol, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, and a polypropylene glycol, can be illustrated. As a mercaptan, methanethiol, ethanethiol, a propane thiol, benzyl mercaptan, triethylene glycol dimercaptan, a polysulfide, etc. can be illustrated. As an amine, ethylamine, propylamine, a butylamine, n butylamine, benzylamine, an aniline, a hexamethylenediamine, etc. can be illustrated. An acetamide, a propionamide, octadecanamide, etc. can be illustrated as an acid amide. As a silanol, a trimethyl silanol, silanol end poly dimethylsiloxane, etc. can be illustrated.

[0080] When obtaining the compound expressed with a formula (p) by the method of above-mentioned i, the reaction of the sulfonyl isocyanate compound expressed with a formula (q), and an active hydrogen compound The isocyanate radical in the sulfonyl isocyanate compound expressed with a formula (q). Active groups, such as alcohol, a mercaptan, an amine, an acid amide, and a silanol, mix a sulfonyl isocyanate compound and an active hydrogen compound so that it may become the equivalent, and they are performed by making it react at -10 degrees C - a room temperature for 10 minutes to 2 hours.

[0081] When obtaining the sulfonamide derivative expressed with a formula (p) by the method of above-mentioned ii, p-toluenesulfonamide can be illustrated as a sulfonamide compound expressed with a formula (r). As acid halide, acetyl chloride, propionyl chloride, and benzoyl chloride can be illustrated.

[0082] The sulfonamide derivative expressed with a formula (p) mixes a sulfonyl amine compound and acid halide so that the amino group of the sulfonamide compound expressed with a formula (r) and the halogen of acid halide may become the equivalent, is 50-100 degrees C, and is performed by making it react for 2 to 10 hours.

[0083] As for the sulfonamide derivative expressed with a formula (p), it is desirable to use it in the range of 0.005 - 10 weight section to the polyurethane component 100 weight section. If fewer than the 0.005 weight section, sufficient facilitatory effect will not be acquired. Moreover, if [ than 10 weight sections ] more, storage stability will worsen. Moreover, since it is a crystalline compound, after using many compounds of a formula (p) as a solution with solvents, such as toluene, a xylene, an acetonitrile, a methyl ethyl ketone, and an acetone, adding to a polyurethane component is desirable [ compounds ]. Such a solvent may be made to contain one to 5% of the weight in a polyurethane component.

[0084] g) an organic bismuth compound -- it is an organic bismuth carboxylate compound preferably. 0.1-2.0 weight section content of the organic bismuth compound is preferably carried out to the poly isocyanate compound of Component A, or the urethane prepolymer 100 weight section more preferably than 0.001-5.0.

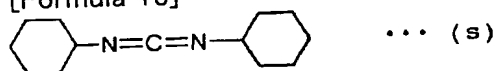
[0085] The carbodiimide compound of the component D of this invention is  $\text{R}_1\text{N}=\text{C}=\text{NR}_2$ . By the

generic name of the compound expressed and the poly carbodiimide compound, it is equivalent to the diimide object of a carbon dioxide, and nucleophilic reagents, such as water, a hydrogen sulfide, alcohol, a thiol, and ammonia, \*\*ize easily, and react easily [ especially a carboxylic acid ].

[0086] (1)  $R_1 N=C=NR_2$  is illustrated by the mono-carbodiimide compound. It is  $R_1$  and  $R_2$  here. They are the alkyl group of carbon numbers 1-10, the alicyclic alkyl group which may be replaced by the alkyl group or an alkyl group including the heterocycle which may be replaced by the alkyl group, and the aralkyl radical which may be replaced independently, respectively. Specifically, it is a cyclohexyl radical and a morpholino ethyl group that they are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, p-methylcyclohexane radical, p-JISHIKURO hexylene methyl group, p-xylyl group, a cyclohexyl radical, a morpholino alkyl group, etc. desirable still more preferably. Preferably, dicyclohexylcarbodiimide (DDC), trade name SUTABAKUZORUI, etc. which are shown by the following formula (s) are used.

[0087]

[Formula 18]

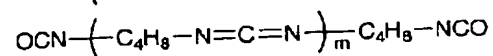
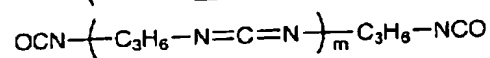
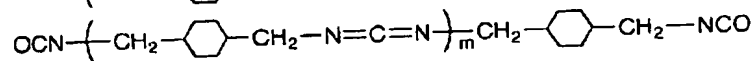
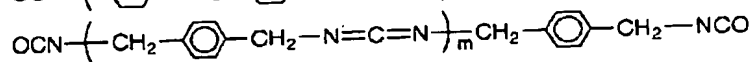
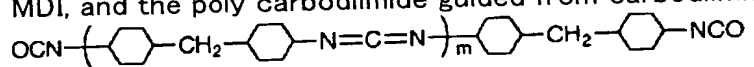


[0088] (2) The poly carbodiimide compound carbodiimide-izes aliphatic series diisocyanate, is obtained, is a compound expressed with the following general formula (t), and has the work which the moisture in a system also catches.

$OCN-(R_6-N=C=N)_m-R_7-NCO \dots (t)$

Here, it is  $R_6$  and  $R_7$ . They are the alkylene group of carbon numbers 1-10, the alicyclic alkylene group which may be replaced by the alkyl group or an alkylene group including the heterocycle which may be replaced by the alkyl group, and the aralkyl radical which may be replaced independently, respectively. Specifically, it is a cyclo hexylene radical and morpholino ethylene that they are a methylene group, ethylene, a propylene radical, an isopropanal pyrene radical, a butylene radical, p-methylene cyclohexane radical, p-JISHIKURO hexylene methylene group, p-xylylene radical, a cyclo hexylene radical, a morpholino alkylene group, etc. desirable still more preferably. As for m, it is desirable 1-20, and that it is especially 1-5. Since m uses the poly carbodiimide of 1-20, prehension of moisture and a carboxylic acid which affects the storage stability in a system can fully be performed.

[0089] An example is the poly carbodiimide guided from carbodiimide-ization of Hydrogenation MDI, and the poly carbodiimide guided from carbodiimide-ization of HDI, [Formula 19]



(各式中、mは、1~20を示す。)

\*\*\*\*\*

[0090] OK, although not limited, especially manufacture of the poly carbodiimide compound obtained by carbodiimide-izing aliphatic series diisocyanate makes aliphatic series diisocyanate react with a carbodiimide under an elevated temperature, can be made to be able to react under a room temperature using catalysts, such as 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide, and can be obtained, for example.

[0091] As aliphatic series diisocyanate used for a reaction, hexamethylene di-isocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI), Hydrogenation MDI (H12MDI), KISHIRI range diisocyanate (XDI), etc. are typical. If aliphatic series diisocyanate is used, since reactivity with moisture and a carboxyl compound is higher than aromatic series isocyanate, amelioration of \*\*\*\*\* is possible.

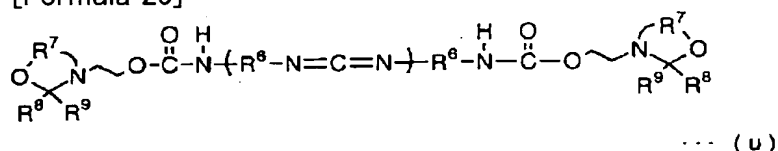
[0092] Its effect is remarkable when they are made into 1 – 4 weight section to the poly isocyanate compound of Component A, or the urethane prepolymer 100 weight section, although it is desirable that it is 0.1 – 10 weight section as for the loadings of the poly carbodiimide compound guided from carbodiimide-ization of aliphatic series diisocyanate. Loadings were made into within the limits of this because storage stability fell in under the 0.1 weight sections or 10 weight \*\*\*\*.

[0093] Generally in a 1 liquid type urethane constituent, the acid and moisture which are produced in the manufacturing process of each presentation component may exist, or an acid may be added as a catalyst. However, the storage stability of a constituent falls with such an acid and moisture. In this invention, although blended with the constituent as a storage stabilizing agent using the property of the poly carbodiimide compound, it has contributed to the storage stability of a constituent through the following two operations. The first, it is the operation which catches the moisture contained in the compound blended into the system. These moisture needs to catch with a carbodiimide compound and to remove from a system in order to promote arch forming accompanying the bridge formation between isocyanate radicals, and the ring breakage of an oxazolidine ring and it superfluously at the time of storage. The second is an operation which catches the isolation carboxylic acid in a system. Since the ring breakage of an oxazolidine ring is promoted superfluously at the time of storage and arch forming advances in connection with this, a carbodiimide compound needs to catch and remove a free acid.

[0094] (3) A bis-oxazolidine poly carbodiimide compound blocks the end of the poly carbodiimide compound which comes [ carbodiimide ]-izing [ aliphatic series diisocyanate ] with an oxazolidine compound, is obtained, is a compound expressed with the following type (u), has the acid prehension effect and the moisture prehension effect, and plays the role which improves the storage stability of a constituent.

[0095]

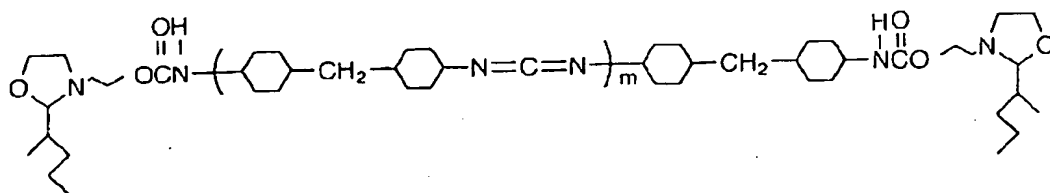
[Formula 20]



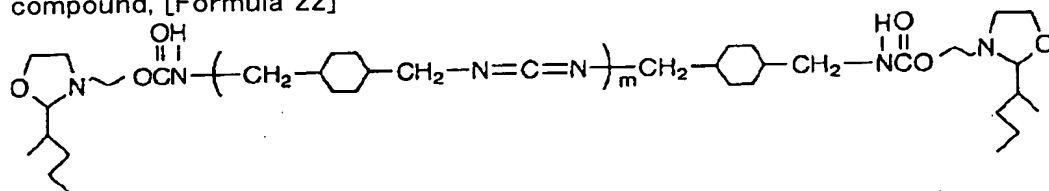
[0096] Here, it is R6. They are the alkylene group of carbon numbers 1–10, the alicyclic alkylene group which may be replaced by the alkyl group or an alkylene group including the heterocycle which may be replaced by the alkyl group, and the aralkyl radical which may be replaced. Specifically, it is a cyclo hexylene radical and morpholino ethylene that they are a methylene group, ethylene, a propylene radical, an isopropanal pyrene radical, a butylene radical, p-methylene cyclohexane radical, p-JISHIKURO hexylene methylene group, p-xylylene radical, a cyclo hexylene radical, a morpholino alkylene group, etc. desirable still more preferably.

[0097] R7 It is the alkylene group which has carbon numbers 2–6, and it is desirable that it is the alkylene group which has especially the carbon numbers 2 or 3. R8 And R9 They are a hydrogen atom, the alkyl group which has one or more carbon numbers, the alicyclic alkyl group which has carbon numbers 5–7, and the aryl group which has carbon numbers 6–10 independently, respectively. As for m, it is desirable 1–20, and that it is especially 1–5. Since m uses the poly carbodiimide of 1–20, prehension of moisture and a carboxylic acid which affects \*\*\*\*\* in a system can fully be performed. Since the end is blocked by oxazolidine, the polymerization of the poly carbodiimide is stopped with the target polymerization degree, and the stability of the very thing itself can be raised. Moreover, since it has an oxazolidine radical, and it is included in a system, there are also no worries about bleeding etc.

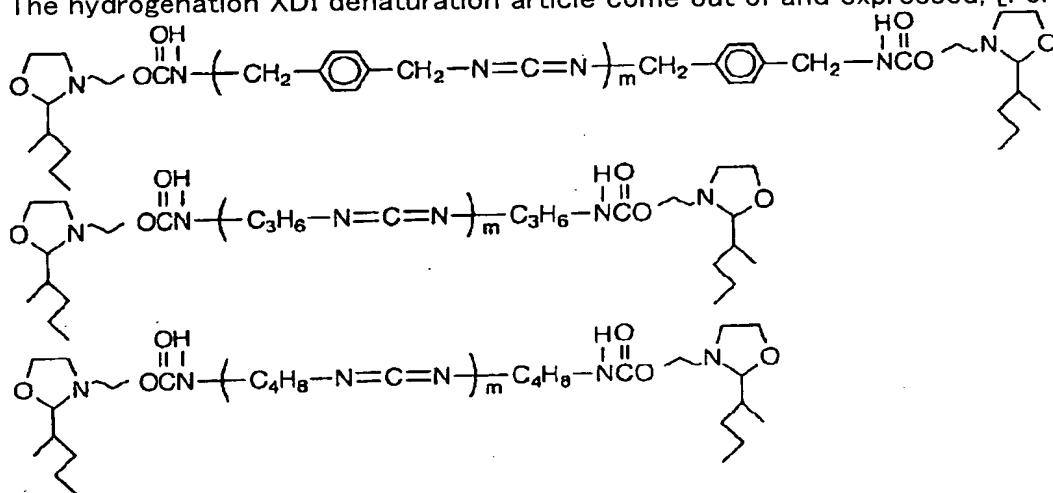
[0098] Example, [Formula 21]



It is N-hydroxy about the end of the poly carbodiimide which comes out and is guided from the carbodiimide of the hydrogenation MDI expressed. - It is N-hydroxy about the end of 1, the thing (hydrogenation MDI denaturation article) blocked with 3-oxazolidine compound, or the poly carbodiimide guided from carbodiimide-ization of HDI. - 1, thing blocked with 3-oxazolidine compound, [Formula 22]



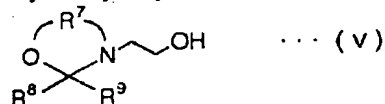
The hydrogenation XDI denaturation article come out of and expressed, [Formula 23]



(各式中、mは、1~20を示す。)

\*\*\*\*\*. Especially, a hydrogenation MDI denaturation article and a hydrogenation XDI denaturation article are desirable.

[0099] Manufacture of a bis-oxazolidine poly carbodiimide compound Although not limited especially, for example, i aliphatic series diisocyanate is made to react with a carbodiimide under an elevated temperature. OK Make it react under a room temperature using catalysts, such as 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide, make aliphatic series diisocyanate carbodiimide-ize, and the poly carbodiimide compound is compounded. The N-hydroxyethyl -1, 3-oxazolidine compound which are shown with the poly carbodiimide compound furthermore obtained ii, and N-hydroxyalkyl -1 and 3-oxazolidine compound, for example, the following type, (v) [Formula 24]



(R7, R8, and R9 are the same as the definition of R7 [ given in the above-mentioned formula (v) ], R8, and R9 among a formula.)

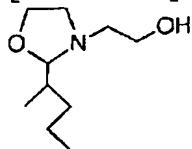
[0100] It mixes, and \*\* can be made to be able to react and can be obtained so that the isocyanate radical of the poly carbodiimide compound and an oxazolidine compound may become an equivalent degree.

[0101] As aliphatic series diisocyanate used for a reaction, hexamethylene di-isocyanate (HDI),

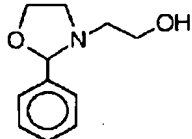
isophorone diisocyanate (IPDI), Hydrogenation MDI (H12MDI), xylylene diisocyanate (XDI), etc. are typical. If aliphatic series diisocyanate is used, since reactivity with moisture and a carboxyl compound is higher than aromatic series diisocyanate, it will become improvable [ storage stability ].

[0102] As the N-hydroxyalkyl -1 and 3-oxazolidine compound which are used for a reaction,

[Formula 25]



N-hydroxyethyl-2-(1-methylbutyl)-1,3-oxazolidine, [Formula 26]



It comes out and the N-hydroxyethyl-2-phenyl -1,3-oxazolidine, etc. are mentioned.

[0103] As for the loadings of a bis-oxazolidine poly carbodiimide compound, it is especially desirable to the poly isocyanate compound of Component A, or the urethane prepolymer 100 weight section the 0.1 - 10.0 weight section and that it is the 0.3 - 3.0 weight section. As for having made loadings into within the limits of this, storage stability falls under in the 0.1 weight sections, and 10.0 weight \*\*\*\*\* is because storage stability falls too.

[0104] The constituent of this invention may blend a bulking agent, a plasticizer, a pigment, an antistatic agent, a flame retarder, a thixotropy grant agent, a silane coupling agent, a dispersant, an antioxidant, a solvent, etc. other than the above compound if needed.

[0105] As a bulking agent, a calcium carbonate, carbon black, clay, talc, titanium oxide, calcined lime, a kaolin, a zeolite, the diatom earth, vinyl chloride paste resin, glass balun, vinylidene-chloride-resin balun, etc. are mentioned, and it is independent, or can be mixed and used.

[0106] The constituent of this invention may use a solvent and uses an aromatic series system hydrocarbon solvent preferably. As an aromatic series system solvent, a xylene, toluene, etc. are good.

[0107] As a plasticizer, for example Dioctyl phthalate (DOP), dibutyl phthalate (DBP), Dilauryl phthalate (DLP), dibutyl benzyl phthalate (BBP), Dioctyl adipate, di-isodecyl adipate, trioctylphosphate, Tris (chloro ethyl) phosphate, tris (dichloro propyl) phosphate, Adipic-acid propylene glycol polyester, adipic-acid butylene-glycol polyester, epoxy stearin acid alkyl, epoxidized soybean oil, etc. are mentioned, and it is independent, or can be mixed and used. As a pigment, organic pigments, such as an azo pigment and a copper-phthalocyanine pigment, and various inorganic pigments are mentioned. As a thixotropy grant agent, Aerosil (product made from Japanese Aerosil), Despa Ron (Kusumoto formation shrine make), etc. can be mentioned.

[0108] Generally as an antistatic agent, hydrophilic compounds, such as ionicity compounds, such as quarternary ammonium salt and an amine, or a polyethylene glycol, an ethyleneoxide derivative, can be mentioned. As an adhesion grant agent, terpene resin, phenol resin, terpene-phenol resin, rosin resin, xylene resin, etc. are mentioned. As a flame retarder, chloro alkyl phosphate, dimethyl methyl phosphonate, a bromine, phosphorus compounds, ammonium poly phosphate, diethyl bis-hydroxyethylamino phosphate, etc. are mentioned.

[0109] Although especially the manufacture method of the 1 liquid urethane system adhesives constituent of this invention is not limited, it is good to add other additives to each component if needed, to knead enough under reduced pressure or an inert atmosphere, to distribute homogeneity, and to consider as a constituent preferably.

[0110] The following are mentioned as the desirable example of the constituent of this invention.

[1] A poly isocyanate compound or urethane pre POMARIMA and B oxazolidine compound, and

Component C -- group e ORUTOGI acid ester -- and -- or the case where it is the compound chosen from the compound of mixture with an organic silicate, group fp-tosyl isocyanate, an oxygenated organic compound, and a sulfur compound or an addition product, and a group g organic bismuth compound at least one or more. This constituent has properties, such as having the hardenability which was very excellent, and good storage stability. It is desirable although the good hardenability by which considering as B0.1 - 20 weight sections, and C0.1 - the 5.0 weight sections was preferably stabilized to the component A100 weight section is acquired.

[0111] [2] The constituent which contains the carbodiimide compound of Component D further in an above-mentioned constituent [1]. This constituent has properties, such as having the hardenability which was very excellent, and good storage stability. The combination with desirable Component C and Component D is using a component D carbodiimide compound to component C ORUTOGI acid ester and an organic silicate, respectively. The reason is for raising storage stability, without mainly spoiling hardenability. It is desirable although the good hardenability by which considering as B0.1 - 20 weight sections, C0.1 - the 5.0 weight sections, and D0.1 - the 2.5 weight sections was preferably stabilized to the component A100 weight section is acquired.

[0112]

[Example] Although an example is used for below and being concretely explained to it, the range of this invention is not limited by this.

[0113] [1] Diethanolamine 100.1g and benzene 100ml were put into the manufacture of a constituent and the evaluation [composition of latency curing agent I] 1L three-neck flask which are shown in a table 1. 2-methyl pentanal 100.2g was dropped at the obtained solution. The flask was immersed in the oil bath after dropping termination, and the reaction mixture was made to react under reflux conditions for 8 hours. Benzene was made to distill out of a reaction mixture furthermore, and N-hydroxyethyl-2-(1-methylbutyl)-1 and 3-oxazolidine 187g which is the above-mentioned hydroxyalkyl oxazolidine (2) was obtained. 2-(1-methylbutyl)-3-oxazolidine ethanol 100g and this xylylene diisocyanate 51.5g were mixed at the room temperature, and it was made to react at 80 more degrees C by 50 degrees C for 8 hours for 1 hour. Yield of 151g.

[0114] [Latency curing agent II] ester oxazolidine Bayer make The trade name hardener OZ, the above-mentioned ester oxazolidine (2)

(An example 1-1 to 1-7, example 1-1 to 1-4 of a comparison)

The polyoxypropylene triol (Asahi Glass Co., Ltd. make) of the average molecular weight 5000 which has three hydroxyl groups of the [example of manufacture of base resin] 57 weight section, and the polypropylene ether diol (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make) of average molecular weight 2000 which has two hydroxyl groups of 23 weight sections were put into the reaction container, and reduced pressure dehydration was carried out by 110 degrees C and 50mmHg for 2 hours. Then, cooled the resultant at 80 degrees C, added, stirring the mixture (2, 4-TDI:2, 6-TDI=80:20) of 2 of the 9.1 weight sections, 4-tolylene diisocyanate (2 4-TDI), and 2 and 6-tolylene diisocyanate (2 6-TDI), it was made to react until isolation isocyanate became 2.2%, and the polyurethane prepolymer TDI prepolymer of 1.4% of end isocyanate radicals was obtained.

[0115] Subsequently, the diphenylmethane -4 of the 19.6 weight sections and 4'-diisocyanate (MDI, MD formation Make) were added and stirred to this TDI prepolymer. Here, added the polyoxypropylene triol of the average molecular weight 5000 of 85 weight sections which dehydrated beforehand, and the polypropylene ether diol of the average molecular weight 2000 of 35 weight sections, it was made to react here until isolation isocyanate became 1.8% at 80 degrees C, and the urethane prepolymer constituent was obtained as a MDI prepolymer.

[0116] This urethane prepolymer 100 weight section is put into the kneading container which enclosed desiccation nitrogen gas, and it is a bulking agent further. The 120 weight sections and Aerosil 200 of the product made from Japanese Aerosil as a hydrophilic silica were used as the plasticizer for the whiting (super 1500) by Maruo Calcium Co., Ltd. with 10 weight sections, and A-Nippon Unicar 187 was kneaded in 1 weight section as 40 weight sections and a silane coupling agent, the xylene made from Kanto Chemistry was fully kneaded for the dioctyl phthalate (DOP) made from Mitsubishi Kasei Vinyl in 17 weight sections, in addition vacuum

mixing equipment as a solvent, and it considered as masterbatch resin. furthermore, the following component shown in a table 1 at this -- each -- amount kneading was carried out and the 1 component-type urethane constituent was obtained.

ORUTOGI acid methyl: -- HC(OMe) 3 organic silicate: -- : by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. -- trade name Kf-910 Ad-Ti : : made from Sumitomo Bayer Urethane -- trade name additive Ti (P-tosyl isocyanate)

Carbodiimide : dicyclohexylcarbodiimide (DDC), compound of the above-mentioned formula (S) [0117] The xylene of 25 weight sections is added to the hydrogenation MDI of the [manufacture of hydrogenation MDI denaturation poly carbodiimide compound] 100 weight section (the Bayer De Dis module W), churning dissolution was carried out, 0.75g (Nippon Soda 100 [ TPT-]) of tetraisopropoxy titanium was added to this as a carbodiimide-ized catalyst, and it was made to flow back at 120 degrees C for 15 hours. A stop and after making it cool radiationally, the xylene of 75 weight sections was added for heating in the place where isocyanate content became 4.2%, and the poly carbodiimide compound was obtained (CIHM).

[0118] About each obtained urethane constituent, the viscosity after neglect (storage stability) was measured by the Brookfield viscometer at the initial viscosity immediately after kneading, and 60 degrees C on the 3rd. Moreover, the urethane constituent was applied on the glass plate, under 20 degrees C and conditions of 65% of relative humidity, time amount until the board made from polyethylene terephthalate stops adhering to an urethane constituent was measured, and the tuck free time (cure rate) was measured.

[0119]

[A table 1]

表 1

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	実施例 1-11	実施例 1-12
ウレタンプレポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
重質炭酸カルシウム	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
アエロジル 200	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
A187	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DOP	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
キシレン	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
潜在性硬化剤 I II	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
オルトギ酸メチル 有機珪酸エステル Ad-Ti/オルトギ酸メチル	2	2	2	2	1 1	1 1	0.5/ 2	2 0.5/ 2	2	1 1	0.5/ 2	2 0.5/ 2
DCC CIHM	—	1	—	1	1	1	—	1	1	1	—	1
2-エチルヘキサン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化性 T. P. T. (20℃)	90	100	110	110	100	100	60	70	110	110	70	80
貯蔵安定性 初期 VIS #7[P]	45,000	46,000	49,000	48,000	47,000	47,000	48,000	47,500	48,500	48,000	47,500	48,000
60℃×3日 VIS ボアズ [P]	75,000	65,000	60,000	60,000	60,000	70,000	70,000	65,000	70,000	75,000	75,000	75,000

[0120]

[A table 2]

表 1 (その2)

	比較例 I-1	比較例 I-2	比較例 I-3	比較例 I-4
ウレタンプレポリマー	100	100	100	100
重質炭酸カルシウム	120	120	120	120
アエロジル200	10	10	10	10
A187	1	1	1	1
DOP	40	40	40	40
キシレン	17	17	17	17
潜在性硬化剤 I	0	5		5
II	0		5	
オルトギ酸メチル				
有機珪酸エステル	—	—	—	—
Ad-Ti / オルトギ酸メチル				
DCC	—	—	—	—
CIHM				
2-エチルヘキサン酸	—	—	—	2
硬化性	T. P. T. (20℃)	400	180	210
		60		
貯蔵安定性	初期 VIS #7(P)	45,000	45,000	46,000
	60℃X3日 VIS ボアズ [P]	65,000	90,000	110,000
				固化

[0121] [2] Estimate it as manufacture of the constituent shown in the table 2 in case the \*\*\*\* promotion compound C of an oxazolidine ring is above-mentioned sulfonamide compound (1) - (4), respectively.

polypropylene-glycol 850g of [composition of urethane prepolymer (2-a)] number average molecular weight 3000, polypropylene triol 150g of number average molecular weight 3000, and dioctyl phthalate 300g -- mixing -- further -- diphenylmethane diisocyanate 134g -- in addition, it was made to react, agitating at 80 degrees C for 10 hours, and the urethane prepolymer (2-a) of 1.1% of content of an isocyanate radical was compounded.

Added 7.0g (2) of hydroxyalkyl oxazolidine of point \*\* after the [composition of urethane prepolymer (2-b)] above-mentioned urethane prepolymer (2-a) composition, it was made to react at 80 degrees C for 8 hours, and the urethane prepolymer (2-b) containing a part of oxazolidine radical end was compounded.

[0122] (Example 2-1 to 2-7) To the urethane prepolymer (2-a) or the urethane prepolymer (2-b) [a polyurethane component], the oxazolidine component of a publication, p-tosyl isocyanate, an oxygenated organic compound, and other additives were added to the following table 2 in this order one by one, it fully kneaded, and the constituent was obtained to it. The initial viscosity of the obtained constituent was measured using the Brookfield viscometer. Furthermore, the viscosity of 24 hours after was measured at 70 degrees C about these constituents. Moreover, each obtained constituent was fabricated with a 100mm[ 100mm by ] x thickness of 5mm in the shape of a sheet, and the tuck free time was measured. The time amount (minute) taken by the time a moldings stopped having attached to the finger, even if it pressed down the sheet-like moldings with the finger shows a tuck free time. A result is shown in a table 2.

[0123] (Example 2-1 to 2-6 of a comparison) Except making it the combination which shows each component of a constituent in the following table 2, the constituent was obtained by the same method as an example 2-1, and the physical properties of each constituent were measured. A result is shown in a table 2.

[0124]

[A table 3]



表 2

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7
ウレタンプレポリマー(2-a)	100	100	100	100	100	100	100
ウレタンプレポリマー(2-b)							100
重質炭酸カルシウム*1	120	120	120	120	120	120	120
親水性シリカ*2	10	10	10	10	10	10	10
ジオクチルフタレート	20	20	20	20	20	20	
ビスオキサゾリジン*3	7	7	7	7	7		
オキサゾリジンシリルエーテル*4						10.0	
ド-トルエンスルホニルイソシアネート*5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0
ギ酸メチル	1.0					1.0	5.0
酢酸メチル		1.0					
2-エチルヘキサン酸			1.0				
ブチルグリシジルエーテル				1.0			
テトラヒドロチオフェン					1.0		
初期粘度 20℃ (Ps)	55000	55000	58000	50000	54000	60000	62000
70℃×24時間後 20℃ (Ps)	68000	65000	65000	55000	59000	67000	70000
タックフリータイム (min)	10	20	25	180	180	15	150

[0125]

[A table 4]

表 2 (その2)

	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5	比較例 2-6
ウレタンプレポリマー(2-a)	100	100	100	100	100	100
重質炭酸カルシウム*1	120	120	120	120	120	120
親水性シリカ*2	10	10	10	10	10	10
ジオクチルフタレート	20	20	20	20	20	20
ビスオキサゾリジン*3		7				7
ジアザビシクロオクタン トリス (ジメチルアミノ メチル) フェノール	—	—	0.01	0.5		
ジブチルチンジラウレート					0.1	
2-エチルヘキサン酸						1
初 期 粘 度 20℃ (Ps)	50000	55000	70000	61000	70000	56000
70℃×1 day 20℃ (Ps)	55000	100000	固化	固化	固化	120000
タックフリータイム (min)	8hr	180min	5min	20min	10min	3hr

[0126] The amount of notes each component shows the weight section.

\*1: Maruo Calcium Super 1500\*of Make 2: Hardener OZ\*4 made from Aerosil 200\*3:Sumitomo Bayer Urethane made from Japanese Aerosil : Oxazolidine silyl ether (silicon III) 2-(2-methylbutyl)-3-(2-hydroxyethyl) oxazolidine 100g. While carrying out azeotropy of the ethanol which carries out the byproduction of tetra-ethoxy silane 32.7g, toluene 50g, and the mixture of 0.5g of 50% xylene solutions of titanium tetraisopropoxide at 140 degrees C by 80 degrees C for 3 hours for 2 hours with toluene It was made to react. Then, an unreacted object and toluene

were made to distill off under reduced pressure. a product does not have a hydroxyl group from an infrared absorption spectrum -- and -- It checked that the ethoxy radical did not exist by <sup>1</sup>HNMR. A product has the structure expression shown with the above-mentioned oxazolidine silyl ether (3).

\*5: The additive Ti made from Sumitomo Bayer Urethane [0127] [3] polypropylene-glycol 850g of the manufacture and the evaluation [composition of urethane prepolymer (3-a)] number average molecular weight 3000 of the other constituents shown in a table 3, polypropylene triol 150g of number average molecular weight 3000, and dioctyl phthalate 300g -- mixing -- further -- diphenylmethane diisocyanate 124g -- in addition, it was made to react, agitating at 80 degrees C for 10 hours, and the urethane prepolymer (3-a) of 0.7% of content of an isocyanate radical was compounded.

[0128] (An example 3-1 to 3-6, example 3-1 to 3-3 of a comparison) To the urethane prepolymer (3-a), it kneaded in the amount which shows the component shown in a table 3 in a table 3, respectively, and the constituent was obtained to it. The initial viscosity of the obtained constituent was measured using the Brookfield viscometer. Furthermore, the viscosity of seven days after was measured at 50 degrees C about these constituents. Moreover, each obtained constituent was fabricated with a 100mm[ 100mm by ] x thickness of 5mm in the shape of a sheet, and the tuck free time was measured. The time amount (minute) taken by the time a formation object stopped having attached to the finger, even if it pressed down the sheet-like moldings with the finger shows a tuck free time. A result is shown in a table 3.

[0129]

[A table 5]

表 3

		実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5	実施例 3-6	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3
成分A)	ウレタンプレポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ベース	カーボンブラック	100	100	100	100	100	100	100	100	100
レジン	ジオクチルフタレート	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	キシレン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
成分B)	エステルオキサゾリジン	5	5	5	5	5	5	0	5	5
成分C)	オルトギ酸メチル 有機珪酸エステル 7デヒドロPTI/オルトギ酸メチル 有機ビスマス化合物	3	2	2	0.5 / 2	0.5 / 2	0.5 / 2 0.1			
成分D)	カルボジイミド化合物			1.5		1.5	1.5			
その他	2-エチルヘキサン酸									1
評 価	タックフリータイム (分)	90	90	90	40	40	20	480	240	60
	初期粘度(PS)	100	110	110	115	120	120	100	100	120
	50℃ 7 日後の粘度(PS)	280	200	150	210	150	200	140	210	×

[0130] The component of a publication among a table 3 is specifically as follows.

Carbon black: Product made from Asahi Carbon The Asahi thermal dioctyl phthalate: Mitsubishi Chemical make Trade-name diamond sizer DOP ester oxazolidine: Bayer make It is shown by the chemical formula ester oxazolidine (2) of the trade name hardener OZ above-mentioned.

[0131] An organic silicate: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make Trade-name KF910 additive Ti (Ad-Ti): Product made from Sumitomo Bayer Urethane (P-torr ENSU sulfonyl isocyanate)

organic bismuth compound: -- the day east -- formation -- shrine make trade name coscat #83

carbodiimide compound: -- DCC reagent 2-ethyl hexanoic-acid: -- reagent [0132]

[Effect of the Invention] The moisture hardening mold polyurethane resin constituent of this invention is excellent in hardenability, is excellent also in storage stability, and does not foam at

the time of hardening. Moreover, corrosion of an irritating odor or adherend which takes place when a hydrogen chloride is used as a hardening accelerator is not produced, either. Moreover, the hardenability united with the military requirement of various goods can be designed by choosing the \*\*\*\* promotion compound of an oxazolidine ring appropriately, or combining and using it.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169829

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/38	NDQ		C 0 8 G 18/38	NDQ
18/10	NFT		18/10	NFT
18/79	NFK		18/79	NFK
C 0 9 D 175/04	PHN		C 0 9 D 175/04	PHN
C 0 9 J 175/04	J F A		C 0 9 J 175/04	J F A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-331373

(22) 出願日 平成7年(1995)12月20日

(31) 優先権主張番号 特願平6-326153

(32) 優先日 平6(1994)12月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-326154

(32) 優先日 平6(1994)12月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-118678

(32) 優先日 平7(1995)5月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 木 村 和 資

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 武 田 敏 充

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 細 田 浩 之

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化型ポリウレタン組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化性、貯蔵安定性に優れ、硬化時に発泡しない室温硬化型ポリウレタン組成物の提供。

【解決手段】 A) ポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレポリマーと、

B) 少なくとも1つのオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物と、

C) オキサゾリジン環の開還促進化合物とを含有する、さらに必要により

D) 変性カルボジイミド化合物を含有する室温硬化型ポリウレタン組成物。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) ポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレポリマーと、

B) 少なくとも1つのオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物と、

C) オキサゾリジン環の開環促進化合物とを含有することを特徴とする室温硬化型ポリウレタン組成物。

【請求項2】 請求項1の組成物に、さらに、

D) 変性カルボジイミド化合物を含有することを特徴とする室温硬化型ポリウレタン組成物。

【請求項3】 前記オキサゾリジン化合物B) が、ポリイソシアネート化合物もしくは有機イソシアネートとポリオール類からなるウレタンプレポリマーと、N-ヒドロキシルアルキルオキサゾリジンとの反応物を含むものである請求項1または2に記載の室温硬化型ポリウレタン組成物。

【請求項4】 前記C) オキサゾリジン環の開環促進化合物が、加水分解性エステル化合物である請求項1～3のいずれかに記載の室温硬化型ポリウレタン組成物。

【請求項5】 前記C) オキサゾリジン環の開環促進化合物が、p-トルエンスルホニルイソシアネートと、含酸素有機化合物または硫黄化合物との混合物あるいは付加物である請求項1～3のいずれかに記載の室温硬化型ポリウレタン組成物。

【請求項6】 前記C) オキサゾリジン環の開環促進化合物が、有機ビスマス化合物である請求項1～3のいずれかに記載の室温硬化型ポリウレタン組成物。

【請求項7】 前記C) オキサゾリジン環の開環促進化合物が、

群e) オルトギ酸エステルおよび有機珪酸エステル、

群f) p-トルエンスルホニルイソシアネートと、含酸素有機化合物および硫黄化合物との混合物あるいは付加物、ならびに

群g) 有機ビスマス化合物の各々の群からそれぞれ少なくとも1以上選ばれる化合物の混合物である請求項1～3のいずれかに記載の室温硬化型ポリウレタン組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 ポリウレタン樹脂系の接着剤、コーティング材、シーリング材、プライマー等として極めて有用な室温硬化型ウレタン組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 ポリウレタンは常温で湿気により硬化可能であり、弾性あるいは接着性等の諸特性に優れているため、シーリング剤、防水剤、接着剤等に使用されている。こうした用途に用いられるポリウレタン系シーリング剤は、一液型のものと二液型のものとがあり、二液型のものは主剤と硬化剤とを使用前に混合する必要がある。使用する前に均一に混合するため硬化に要する時間が短くて済むという利点があるものの、施工時に現場で

混合工程が行われるため取扱いが煩雑である。一方、一液型のものは、施工時に成分を混合する必要がないため、取扱いが容易であり、需要が増加してきている。一液型のポリウレタン組成物は、主として湿気硬化型であり、空気中の湿気あるいは配合された化合物に吸着された水分によって硬化するので、架橋硬化は組成物の表面から始まり、内部へと進行する。このため、使用した組成物が完全に硬化するまでには半日から丸一日という長時間を要する。このように、二液型に比べて、硬化性が劣り、また貯蔵中に空気中の水分や組成物の成分に吸着した水分によって硬化反応が開始してしまうので貯蔵安定性に問題があった。

【0003】 湿気硬化型潜在性硬化剤としては、オキサゾリジン系、ケチミン系、エナミン系、チオシリル基系などが知られていたが、この中で、特にオキサゾリジン系が硬化性、貯蔵安定性のバランスのとれた硬化剤であり、硬化物の性能も比較的よい(特公昭55-35407号、特公昭58-5913号および特公昭58-5914号)が、オキサゾリジンの2位炭素の置換基をかえてオキサゾリジン環の開環速度(活性度)を制御しようとする試みがなされてきた。

【0004】 さらに、特開平2-55715号公報には、一液型ウレタン組成物として、イソシアネートプレポリマーに2個のオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物と芳香族多官能イソシアネートを添加した組成物が貯蔵安定性を示すことが記載されているが、必ずしも十分ではない。2エチルヘキサン酸のような酸がオキサゾリジン環の開環を促進することは知られているが、一液型ウレタン組成物とした場合は、酸自身がウレタンと反応し貯蔵安定性が悪い。二液型ウレタン組成物とした場合には酸とイソシアネートとの反応による発泡等の問題が生ずる可能性がある。このように、イソシアネート基を末端に有するウレタンプレポリマーは、イソシアネート基と水分が反応する際に炭酸ガスを発生し、これが一定量以上になると、硬化物中に気泡を生ずる。

【0005】 このような問題を解決するための方法として、特公昭62-9155号公報、特公平4-27962号公報、特開平4-226522号公報、特公平5-8730号公報等が例示されるが、これらにはケチミン、アルジミンまたはエナミンをウレタンプレポリマー中に添加する方法が記載されている。これらの方法は、発泡抑制に対しては顕著な効果があるが、これらの方法に用いる化合物は長期保存中には組成物の粘度が上昇し貯蔵安定性に問題がでてくる。硬化性を向上させるために、塩化水素や錫(IV)(J. Coatings Technology, 49, 631(1977).)、あるいは錫や鉛の有機化合物、または、三級アミンなどの硬化触媒を用いることも開示されてきたが、塩化水素を用いた場合は刺激臭や被着体の腐食が問題となった。また、錫(IV)化合物は通常貯蔵安定性が非常に悪化する

る。

【0006】本発明者等は、特開平7-138336号公報において、ウレタンプレポリマーと、オキサゾリジン系化合物とシリルエステル化合物と、モノイソシアネート化合物とを含むウレタン組成物を開示した。この組成物はモノイソシアネート化合物を系中の水分、開環オキサゾリジン系化合物、または遊離酸の捕捉剤として必須の構成要件としている。しかしながら、モノイソシアネートの添加は貯蔵安定性の向上に必ずしも有効でなく、場合によりゲル化を生ずる可能性等の問題も生じた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術における問題点を解決し、オキサゾリジン系化合物を潜在性硬化剤として用いる組成物においてオキサゾリジン環の開環の速度や程度を所望の状態に制御し、かつ貯蔵時、硬化時における組成物の発泡を抑制し、所望の硬化速度を有する組成物を提供しようとするものである。ウレタン系組成物の硬化状態が必要に応じて制御できれば、一液型、二液型のそれぞれの室温硬化型ウレタン系組成物を得ることができ、接着剤、プライマー、コーティング剤、シーリング材などを使用目的に応じて適切に製造することができる。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、A) ポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレポリマーと、B) 少なくとも1つのオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物と、C) オキサゾリジン環の開環促進化合物とを含有することを特徴とする室温硬化型ポリウレタン組成物を提供する。上記組成物に、さらに、D) 変性カルボジイミド化合物を含有することを特徴とする室温硬化型ポリウレタン組成物を提供する。ここで、前記オキサゾリジン化合物B) が、ポリイソシアネート化合物もしくは有機イソシアネートとポリオール類からなるウレタンプレポリマーと、N-ヒドロキシルアルキルオキサゾリジンとの反応物を含むものである組成物、または、前記C) オキサゾリジン環の開環促進化合物が、加水分解性エステル化合物である組成物、または、前記C) オキサゾリジン環の開環促進化合物が、p-トルエンスルホニルイソシアネートと、含酸素有機化合物または硫黄化合物との混合物あるいは付加物である組成物、前記C) オキサゾリジン環の開環促進化合物が、有機ビスマス化合物である組成物を提供する。

【0009】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の成分A) であるポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレポリマーは、水の存在によりイソシアネート基部分が尿素結合を形成しながら、架橋、硬化して高分子となる化合物である。

【0010】本発明に用いるA) ポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレポリマーは、一般に、ポリヒ

ドロキシル化合物の一種であるポリオールとポリイソシアネートから生成されるウレタンプレポリマーであればよく、特に限定されない。

【0011】ポリオールとは、炭化水素の複数個の水素を水酸基で置換したアルコール類の総称であり、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のアルキレンオキシドの1種または2種以上を、2個以上の活性水素を有する化合物に付加重合させた生成物である。ここで、2個以上の活性水素を有する化合物としては、例えば、多価アルコール類、アミン類、アルカノールアミン類、多価フェノール類等が挙げられる。多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が、また、アミン類としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が、アルカノールアミン類としては、エタノールアミン、プロパノールアミン等が、そして多価フェノール類としては、レゾルシン、ビスフェノール類等を挙げることができる。

【0012】具体的には、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコールポリエーテル系ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール等のポリオレフィン系ポリオール、その他アジペート系ポリオール、ラクトン系ポリオール、ヒマシ油等のポリエステル系ポリオール等が好ましく、必要に応じてこれらのポリオールを併用することも可能である。これらの化合物は単独で使用しても、あるいは2種以上を併用してもよいが、重量平均分子量は100~10000程度のものが好ましく、500~7000程度のものがさらに好ましい。

【0013】ポリイソシアネート化合物としては、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いられる種々のものがある。具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネートまたは2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよびこれらの変性品、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独でも2種以上を併用してもよい。

【0014】末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー製造の際のポリヒドロキシル化合物とポリイソシアネート化合物の量比は、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基1個あたり、ポリヒドロキシル化合物中のヒドロキシル基が1個以下となる量比とするが、好ましくは0.95~0.75個である。また、ウレタンプレポリマーの製造条件は、通常のウレタンプ

レポリマーの製造条件でよい。すなわち、前述のヒドロキシル化合物とポリイソシアネート化合物を反応温度50～100℃程度で、常圧下で反応させればよい。

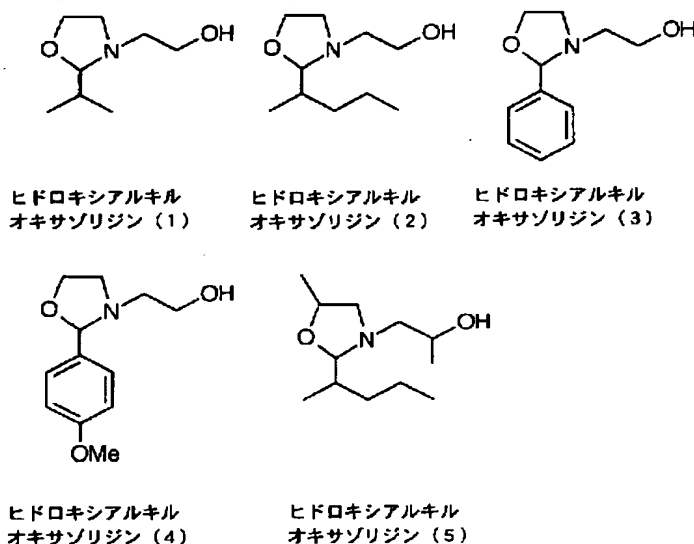
【0015】本発明の成分B)である少なくとも1つのオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物は、酸素と窒素を含む飽和5員環の複素環を有する化合物で、湿気(水)の存在下で開環しイソシアネート基と反応して硬化するオキサゾリジン環を有する化合物であって、具体的には、N-ヒドロキシアールキルオキサゾリジン、およびそのポリイソシアネート付加物、オキサゾリジンシリルエーテル、カーボネートオキサゾリジン、エステルオキサゾリジン等が挙げられる。

【0016】ヒドロキシアールキルオキサゾリジンは、例えば、アルカノールアミンとケトン又はアルデヒドとの脱水縮合反応により行。ヒドロキシアールキルオキサゾリジンの具体例としては、2-イソプロピル-3-(2-

ヒドロキシエチル)オキサゾリジン(以下、ヒドロキシアールキルオキサゾリジン(1)とする)、2-(1-メチルブチル)-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン(以下、ヒドロキシアールキルオキサゾリジン(2)とする)、2-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン(以下、ヒドロキシアールキルオキサゾリジン(3)とする)、2-(p-メトキシフェニル)-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン(以下、ヒドロキシアールキルオキサゾリジン(4)とする)、2-(2-メチルブチル)-3-(2-ヒドロキシエチル)-5-メチルオキサゾリジン(以下、ヒドロキシアールキルオキサゾリジン(5)とする)が挙げられる。

【0017】

【化1】

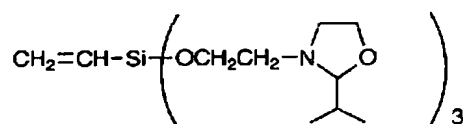


【0018】オキサゾリジンシリルエーテルは、上述のN-ヒドロキシアールキルオキサゾリジンと、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシランとの反応によ

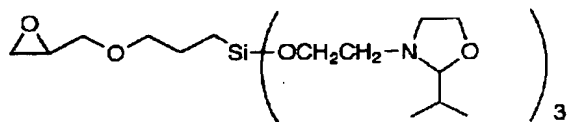
り得られる。この反応はチタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシドあるいは2価のSnを触媒として40℃～160℃で、特に好ましくは80℃～140℃で行なう。

【0019】具体的には、下記オキサゾリジンシリルエーテル(1)～(3)が挙げられる。

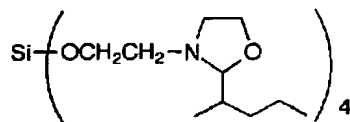
【化2】



オキサゾリジンシリルエーテル (1)



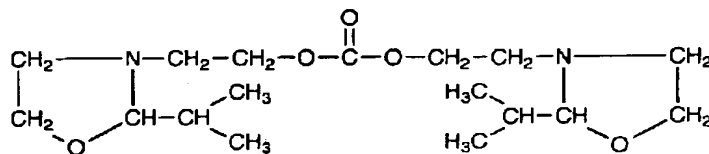
オキサゾリジンシリルエーテル (2)



オキサゾリジンシリルエーテル (3)

【0020】カーボネートオキサゾリジンは、例えば、特開平5-117252号公報の方法で得られるカーボネートオキサゾリジン等が挙げられる。具体的には、例えば上述のヒドロキシルキルオキサゾリジン (1) 等のヒドロキシルキルオキサゾリジンとジアリルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブピレンカーボネート等のカーボネートとを、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールを用いて反応させることによって得ることができる。この反応は、例えばナトリウムメチラート等のエステル交換触媒の存在下で、60～160℃、好ましくは100～140℃の範囲の温度で行われる。触媒の添加量は、ヒドロキシルキルオキサゾリジン、カーボネート、多価アルコールの合計量に対して50～1000ppmであるのが好ましい。

【0021】このようなカーボネートオキサゾリジン



カーボネートオキサゾリジン (1)

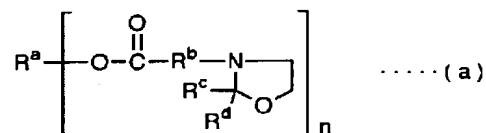
【0023】エステルオキサゾリジンは、例えば、米国特許第3661923号公報および米国特許第4138545号公報の方法で得られるエステルオキサゾリジン等の種々のエステルオキサゾリジンを用いることができ、例えば上述のヒドロキシルキルオキサゾリジン (1) とジカルボン酸もしくはポリカルボン酸の低級アルキルエーテルとの反応によって得ることができる。具体的には、下記エステルオキサゾリジン (1) が挙げられる。さらに、下記式エステルオキサゾリジン (2) で示されるバイエル社製のハードナーOZ等の市販品を使用することもできる。

【0024】

【化5】

は、下記式 (a) で表される。

【化3】

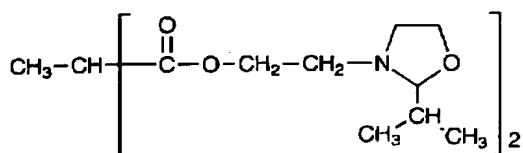


(式中、nは、1～10の整数で、R<sup>a</sup> およびR<sup>b</sup> は各々独立に炭素数1～8個の有機基である。R<sup>c</sup> およびR<sup>d</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数1～8個の有機基である。) 等が例示でき、より具体的には、下記カーボネートオキサゾリジン (1) が挙げられる。

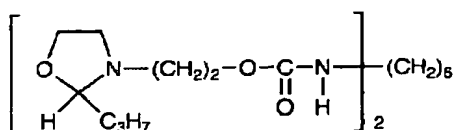
【0022】

【化4】





エステルオキサゾリジン (1)



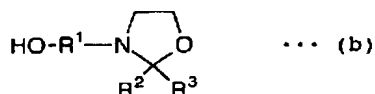
エステルオキサゾリジン (2)

【0025】これらのオキサゾリジン化合物B)の含有量は、ウレタンプレポリマーA) 100重量部に対して、1~20重量部、特に2~10重量部であるのが、貯蔵安定性、硬化性のバランスの点で好ましい。

【0026】1分子中に3個以上のオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物B)を用いてもよく、この化合物は、下記(b)で表されるN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンとポリイソシアネート化合物とを反応することによって1分子中に3個以上のオキサゾリジン環を有する化合物として合成する。

【0027】

【化6】



【0028】ここでR<sup>1</sup>は炭素数2~3の直鎖状または分岐鎖を有する2価の脂肪族炭化水素基であり、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基を示す。また、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、各々独立に水素原子または炭素数1~20の1価の炭化水素基を示す。上記式(b)で表されるN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンは、相当するアルデヒドまたはケトンとN-ヒドロキシアシルアミンより、公知の方法により合成される。

【0029】アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、パレルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、3-メチルブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、2-メチルペンチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、3, 5, 5-トリメチルヘキシルアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、イソプロピルベンズアルデヒド、イソブチルベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、ジメトキシベンズアルデヒド、トリメトキシベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メ

チルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-tert-ブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトンが好適である。

【0030】N-ヒドロキシアシルアミンとしては、ビス-N-(2-ヒドロキシエチル)アミン、ビス-N-(2-ヒドロキシプロピル)アミンおよびN-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシプロピル)アミンが好適である。

【0031】上述のアルデヒドまたはケトンと、ヒドロキシアシルアミンとは、アルデヒドまたはケトンのモル数に対応する窒素の当モル量で反応するが、アルデヒドまたはケトンを1.01~1.5の範囲で過剰に用いることが好ましい。特に好ましくは、1.01~1.1の範囲である。この理由は、未反応のN-ヒドロキシアシルアミンは生成物との分離が困難で、イソシアネートと反応するため、貯蔵安定性の低下の原因となるからである。

【0032】反応温度は、トルエン、キシレン等の溶媒中で、還流条件下で行うことが望ましい。反応時間は、6~24時間とすることが望ましく、特に8~12時間とすることが望ましい。反応時間をこの範囲とした理由は、6時間未満では反応が不完全だからであり、24時間を超えると反応混合物が着色するからである。また、反応は通常の雰囲気で行うことが好ましい。

【0033】以上のようにして上記のヒドロキシアシルアミンに対して上記アルデヒドまたはケトンを1.01~1.5の範囲で、好ましくは1.1過剰に用いる。還流条件下で6~24時間、好ましくは8~12時間反応させる。反応終了後に、過剰のアルデヒドまたはケトンを減圧下で留去して、上述の式(b)で表されるN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンを得る。

【0034】ポリイソシアネート化合物は、有機基を有するポリイソシアネートであって、例えば、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、あるいはポリプロピレングリコール等の多価アルコール類と、パラフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、オクタデシルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びこれらの変性品等との反応生成物、あるいはテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)等のジイソシアネート化合物を触媒の存在下で三量化させることでイソシアヌレート環を形成して得られる1分子に3個以上のイソシアネート基を持つ化合物等が挙げられ、これらのポリイソシアネート化合物は、単独でも2種以上を併用してもよい。

【0035】1分子に3個以上のオキサゾリジン環を有

するオキサゾリジン化合物B)は、上記式(b)で表されるN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンとポリイソシアネート化合物を反応温度50℃～100℃程度で、常圧下で反応させることで合成できる反応生成物である。また合成の際に、粘度を下げる目的でトルエン、キシレン等の溶剤を使用してもよい。

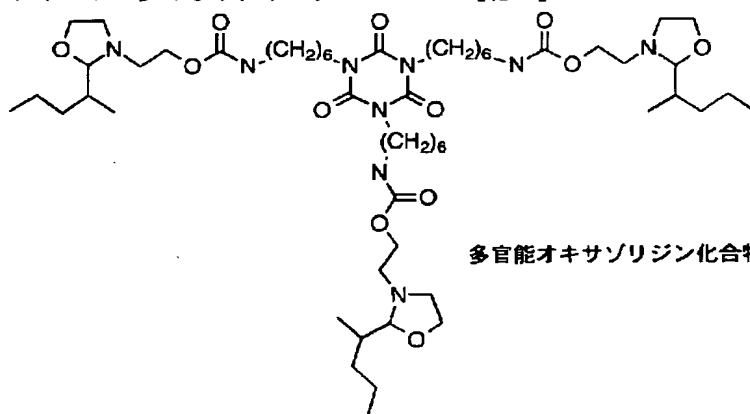
【0036】N-ヒドロキシアシルオキサゾリジンとポリイソシアネート化合物との量比は、N-ヒドロキシアシルオキサゾリジンのヒドロキシル基1モルあたりポリイソシアネート化合物が1モルで反応させるのがよい。ポリイソシアネート化合物が1モルより多いと未反応の有機のポリイソシアネートが多くなり、ウレタン

レポリマーと混ぜた場合の硬化性が悪くなる。ポリイソシアネート化合物が1モルより少ないと、反応混合物中の3官能性架橋剤として作用しない未反応のN-ヒドロキシアシルオキサゾリジンが多くなり、その結果、硬化性が悪くなる。

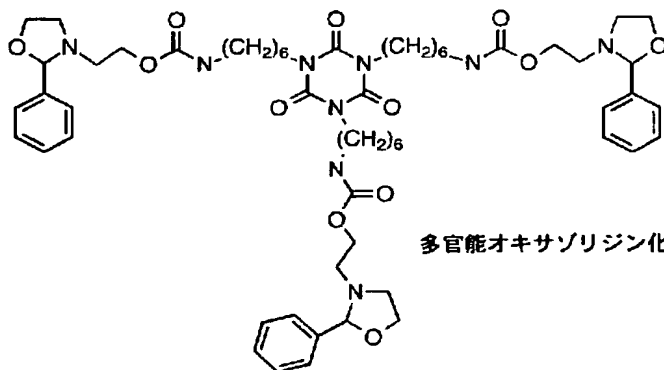
【0037】このような1分子に3個以上のオキサゾリジン環を有する化合物の具体例としては、下記式で表される多官能オキサゾリジン化合物(1)、下記式で表される多官能オキサゾリジン化合物(2)等が挙げられる。

【0038】

【化7】



多官能オキサゾリジン化合物(1)



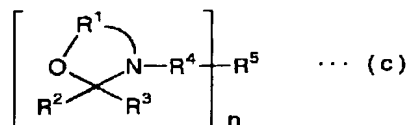
多官能オキサゾリジン化合物(2)

【0039】1分子中に3個以上のオキサゾリジン環を有するオキサゾリジン化合物の含有量は、硬化剤中のオキサゾリジン環のモル数がポリイソシアネート化合物もしくはウレタンレポリマーA)100重量部中のNCOのモル数の0.1～1.0倍、好ましくは0.2～1.0倍となる量を用いるのが好ましい。この範囲外の量を用いた場合、残留タックが多くなるからである。

【0040】特に好ましくは、下記式(c)で表されるイソシアネートオキサゾリジン化合物で、空気中の水により開環してイミノ基と水酸基を生成し、架橋反応を起こす官能基を2以上有する潜在性硬化剤である。生成されたイミノ基はイソシアネート基と反応して尿素結合を形成し、水酸基もイソシアネート基と反応してウレタン結合を形成し、架橋を促進する。

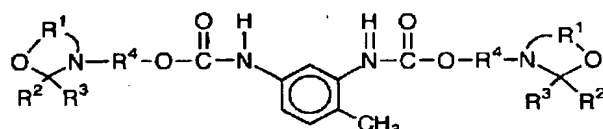
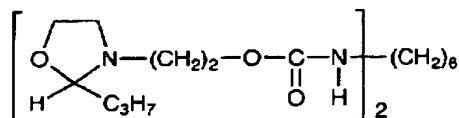
【0041】

【化8】



【0042】ここで、R<sup>1</sup>は炭素数2～6のアルキレン基であるが、炭素数2または3のオキサゾリジン環を形成する化合物であることが好ましい。より好ましくは、炭素数2のオキサゾリジン化合物を形成するのが好ましい。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上のアルキル基、炭素数5～7の脂環式アルキル基、または炭素数6～10のアリール基である。R<sup>4</sup>は炭素数2～6のアルキレン基、アリール基、またはウレ

【0043】R<sup>5</sup> はn個のポリイソシアネートからイソシアネート基を除去することによって得られる基で、イソシアネート化合物の骨格を形成するものであれば良い。ジイソシアネートまたはトリイソシアネート化合物



【0045】イソシアネートオキサゾリジン化合物の好ましい他の例は、下記式（d）：

$$\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OC(=O)NH} \right)_m \text{R}^2 \left( \text{NCO} \right)_n \quad \dots (d)$$

【0046】上記式中、 $R^1$ は、炭素原子数5以上、好ましくは炭素原子数5～15の脂肪族炭化水素基であって、例えば、*n*-ペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、3, 5, 5-トリメチルペンチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デカニル、*n*-ウンデカニル、*n*-ドデカニル、*n*-トリデカニル、*n*-テトラデカニルなどが挙げられる。なかでも、炭素原子数5～10の場合が好ましい。そして、 $R^1$ の位置の置換基が、2置換基とも脂肪族炭化水素では加水分解が速すぎて、貯蔵安定性が悪い。また、 $R^1$ が、芳香族基であると加水分解が遅く、硬化性が悪い。さらに、炭素原子数4以下では比較的加水分解が速くて、貯蔵安定性が悪い。また、従来、オキサゾリジン化合物として $R^1$ が炭素原子数1～6のアルキル基である化合物等を開示するものがあるが、具体的にこの範囲内の炭素数の違いによって潜在性硬化剤としての効果の

【0044】イソシアネートオキサゾリジン化合物の具体例としては、

違いを認識している技術はない。

【0048】 $m$ は、1～6の整数、特に、2～3であるのが、硬化性、硬化物の物性の点で好ましい。また、 $n$ は、0～4の整数、特に、0～2であるのが、硬化性の点で好ましい。

a. ジエタノールアミンと相当するアルデヒドより下記式 (h) で示される N-ヒドロキシエチルオキサゾリジン合成し、

OCCN1CCOC1B' ... (h)

【００５０】 ｂ． 得られた式（ｈ）で示されるＮ－ヒドロキシエチルオキサゾリジンと有機ポリイソシアネートとを合成する。本発明のオキサゾリジン化合物の製造方法は、工程 ａ． および ｂ． であっても、工程 ｂ． のみであってもよい。 ａ． の反応は、反応温度 ７０～１５０℃、溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの

有機溶媒の存在下で、滴下して反応させる。滴下終了後、油浴下で、反応混合物を5～10時間還流させる。また、b. の反応は、N-ヒドロキシエチルオキサゾリジンと有機ポリイソシアネートとを混合し、60～90℃で、5～10時間反応させる。また、必要に応じて、反応の途中で温度を変化させてもよい。

【0051】使用されるアルデヒドとしては、n-ヘキサナール、2-メチルペンタナール、2-メチルヘプタナール、n-オクタナール、3, 5, 5-トリメチルヘキサナール、n-デカナール、n-ウンデカナール、n-ドデカナール、n-トリデカナール、n-テトラデカナール、n-ペンタデカナールなどが挙げられ、これらのアルデヒドは、市販品として入手可能である。

【0052】また、イソシアネートオキサゾリジン化合物を合成するために使用される有機ポリイソシアネートとしては、脂肪族、脂環式、芳香族のいずれも使用可能である。たとえば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；イソホレンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート；キシレンジイソシアネートなどの芳香族脂肪族ポリイソシアネート；およびこれらのカルボジイミド変性またはイソシアヌレート変性ポリイソシアネートなどが挙げられ、これらの1種または2種以上の組み合わせとして使用される。

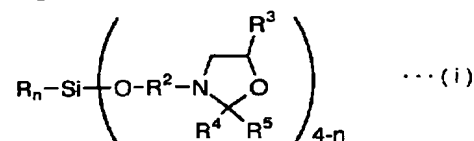
【0053】上述のようにして得られたイソシアネートオキサゾリジン化合物は、成分A)との関係でさまざまに物性を調整できる等の特性がある。

【0054】成分B)の好ましい他の例は、オキサゾリジンシリルエーテルであり、例えば、(i) 水酸基を含有するオキサゾリジンとアルコキシシランとの反応により得られるか、あるいは(ii) 水酸基を有するオキサゾリジンとハロゲン化シリル化合物との反応等によって合成することができる。この内(i)の反応はチタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシドあるいは2価の錫化合物(Sn<sup>2+</sup>)を触媒として40～160℃で、特に好ましくは80～140℃で行う。触媒は、そのまま

添加しても、あるいはキシレン等の有機溶媒の溶液中に溶かして使用してもよい。このような触媒の使用量は、オキサゾリジン100重量部に対して、0.01～5重量部、特に0.1～2重量部であるのが、反応時間、生成物の純度の点で好ましい。

【0055】このようなオキサゾリジンシリルエーテルは、下記式(i)で示される化合物であるのが好ましい。

【化12】



式中、nは、0～3の整数である。

【0056】Rは、水素原子、炭素原子数1～12個を有するアルキル基、アルコキシアルキル基、脂環基、アルコキシ基、アクリロキシアルキル基、アミノアルキル基またはメルカプトアルキル基、；ビニル基、フェニル基、アミノ基等が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、メタアクリロキシプロピル基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシプロピル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、フェニル基、アミノ基、メルカプトプロピル基が例示される。nが、2以上の場合、R基は、各々独立に別の基であっても、同一の基であってもよい。

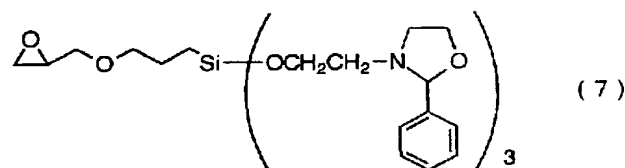
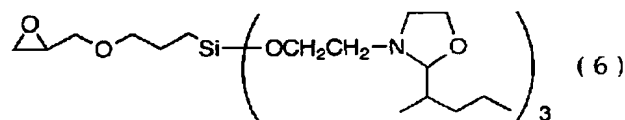
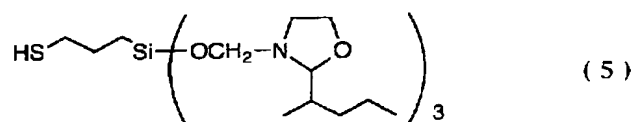
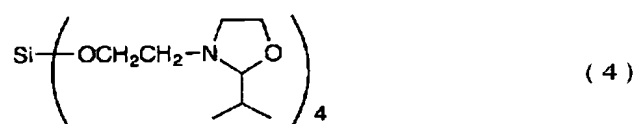
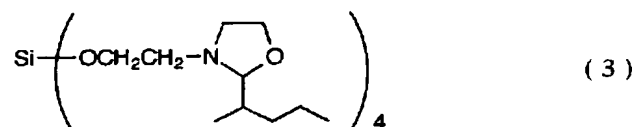
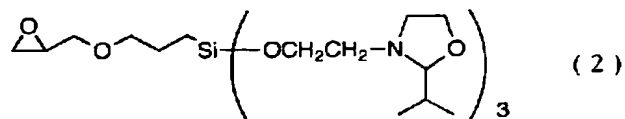
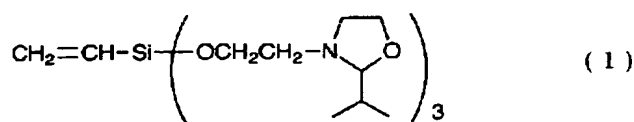
【0057】R<sup>2</sup>は炭素数2または3のアルキル基、特に、エチル基、イソプロピル基であるのが好ましい。R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基であるのが好ましい。

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>は、各々独立に、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基である。さらに、炭素原子数3～12であるのが好ましく、具体的には、イソプロピル基、イソペンチル基、フェニル基、例えばメトキシフェニル基などのアルコキシフェニル基が挙げられ、中でもR<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>の内的一方が、水素原子であるのが、貯蔵安定性、硬化性の点で好ましい。

【0058】具体例は、下記式で示されるオキサゾリジンシリルエーテル化合物(1)～(7)等が挙げられる。

【0059】

【化13】



【0060】成分A)のウレタンプレポリマーに対する成分B)のオキサゾリジンシリルエーテルの量は、オキサゾリジン化合物中のシリルエーテル基とウレタンプレポリマー中のイソシアネート基の(Si-O)/NCO比が1/1~1/30、特に1/2~1/20の範囲で添加される。オキサゾリジンシリルエーテルがこの範囲よりも多いと硬化が不十分となり、この範囲より少ないと発泡抑制が不十分である。

【0061】本発明の成分C)のオキサゾリジン環の開環促進化合物は、主として水分により加水分解して遊離酸を生じオキサゾリジン環の開環を促進させるものである。好ましくは、成分C)は、以下のe)、f)ならびにg)群の化合物が挙げられる。

【0062】e)加水分解性エステル化合物

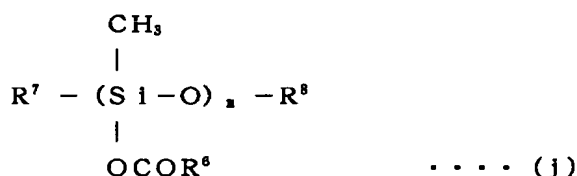
オルトギ酸エステルが例示され、これは、オルトギ酸のアルキルエステルであり、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルが挙げられる。オルトギ酸エステルは、成分A)のポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレ

ポリマー100重量部に対して、好ましくは、0.01~10より好ましくは、0.1~5重量部含有させる。この範囲とする理由は、過剰量添加すると、その後生ずる遊離酸がイソシアネート基自身と反応する可能性が生じるからである。

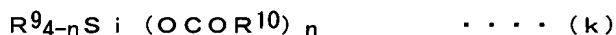
【0063】有機珪酸エステルは、下記一般式(j)または(k)のいずれかの構造を有し、カルボン酸とシラノールから製造される。すなわち、本発明で使用されるシリルエステル化合物は、シロキサン結合Si-O-Siを有する重合エステルと、この構造を有しない単量体エステルとに分けられ、いずれのエステルであってもよい。

【0064】シリルエステル化合物は、水の存在下において遊離酸の供給源として作用する。ここで遊離された酸は、オキサゾリジン系化合物の開環を促進させ、オキサゾリジン系化合物とウレタンプレポリマーとの重合を促す架橋促進剤となる。

【0065】



ここで、 $\text{R}^6$  は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、水の存在によって、エステル結合が切れて酸が遊離される。遊離される酸としては、酢酸、プロピオン酸が好ましい。 $\text{R}^7$  は、炭素数 1



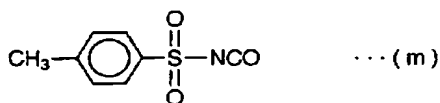
ここで、 $\text{R}^9$  は炭素数 1～5 のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、 $\text{R}^{10}$  は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、炭素数 2 または 3 であることが好ましい。 $n$  は 1～4 の整数である。有機珪酸エステルは、成分 A) のポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレポリマー 100 重量部に対して、0.01～1.0 さらに 0.1～5 重量部含有させる。この範囲とする理由は、過剰量添加すると、その後生ずる遊離酸がイソシアネート基自身と反応する可能性が生じるからである。

【0067】 f) p-トルエンスルホニルイソシアネートと、含酸素有機化合物または硫黄化合物との混合物あるいは付加物

p-トルエンスルホニルイソシアネートは、下記式 (m) で表される化合物であって、ホスゲンを用いたり、ホスマン分解による公知のイソシアネート合成法によって得ることができるが、住友バイエルウレタン社製のアディティブ T I 等の市販品を使用することができる。

【0068】

【化 14】



【0069】 含酸素有機化合物または含硫黄有機化合物は、含酸素有機化合物または含硫黄有機化合物のいずれか一方の 1 種の化合物を用いても、あるいは、双方の 1 種以上の化合物を併用して用いてもよい。含酸素有機化合物は、分子内に酸素原子を 1 つ以上有する有機化合物であって、具体的には、エポキシ類、エステル類、エーテル類、アセタール類、オルソエステル類、オルソカーボネート類、カーボネート類、アルコール類、カルボン酸類等を挙げることができる。中でも、エステル類、アセタール類、オルソエステル類等を用いるのが、貯蔵安定性の点で好ましい。

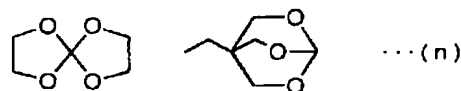
【0070】 さらに具体的には、酢酸メチル、ギ酸メチル、酢酸エチル、ギ酸エチル、アクリル酸メチル、ジオクチルフタレート (DOP)、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、フェニルグリシジルエー

～5 のアルコキシ基であり、炭素数 1～3 であることが好ましい。 $\text{R}^8$  は、炭素数 1～5 のアルキル基、アリール基またはアラルキル基である。 $m$  は整数である。

【0066】

テル、ブチルグリシジルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、ジエチルアセタール、1, 3-ジオキソラン、あるいは下記式 (n)

【化 15】

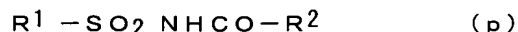


のようなスピロオルソカーボネート、ビスクロオルソエステル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、ステアリン酸等も例示される。中でも、ギ酸メチル、酢酸メチル、オルトギ酸メチルおよびオルトギ酸エチル等を用いると、貯蔵安定性の点で好ましい。

【0071】 含硫黄有機化合物は、分子内に硫黄原子を 1 つ以上有する有機化合物であって、具体的には、スルフィド類、チオアセタール類、チオケタール類、チオオルソエステル類、チオオルソカーボネート類、チオール類等を挙げることができる。具体的には、ジエチルスルフィド、プロピレンスルフィド、チイラン、テトラヒドロチオフェン、プロパンチオール、ベンジルメルカプタン等を挙げることができる。中でも、テトラヒドロチオフェン、プロピレンスルフィド等を用いるのが、貯蔵安定性の点で好ましい。

【0072】 p-トルエンスルホニルイソシアネートと含酸素有機化合物または含硫黄有機化合物との混合物又は付加物の含有量は、ポリウレタン成分 A) 100 重量部に対して、0.1～2.0 重量部、特に 0.5～5 重量部であるのが、貯蔵安定性等の点で好ましい。

【0073】 また、本発明に用いられる群 f) は、好ましくは、下記式 (p) :



で表される化合物 (スルホンアミド誘導体) で、室温で湿気存在下で、イソシアネート基末端ポリウレタン成分とオキサゾリジン成分とからなる湿気硬化性ウレタン樹脂の硬化促進剤として働き、本発明のウレタン樹脂組成物の硬化性を著しく向上させる。

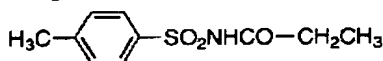
【0074】 式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数 1 から 12 の有機基

を表す。R<sup>1</sup> の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、フェニル基、トルイル基、p-トルイル基、キシリル基等が挙げられるが、特に好ましいR<sup>1</sup> の例は、メチル基、p-トルイル等である。また、R<sup>2</sup> は有機基を表し、窒素、硫黄、酸素、珪素原子を含有してもよい。R<sup>2</sup> の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、プロポキシ基、ベンゾイル基、シアノエトキシ基、n-ブチルイミノ基、クロロエトキシ基、ジクロロエトキシ基、トリクロロエトキシ基等が挙げられるが、特に好ましいR<sup>2</sup> の例は、シアノエトキシ基、トリクロロエトキシ基等である。

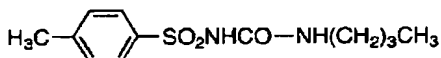
【0075】式(p)で表される化合物の具体例は、下記スルホンアミド化合物(1)~(4)で表される化合物が挙げられる。

【0076】

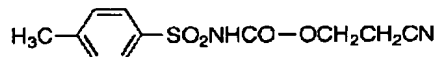
【化16】



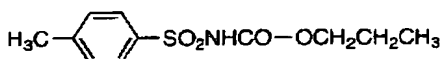
スルホンアミド化合物(1)



スルホンアミド化合物(2)



スルホンアミド化合物(3)



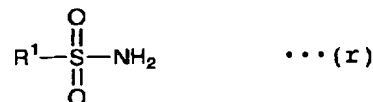
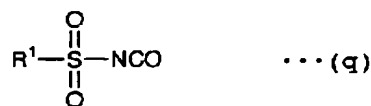
スルホンアミド化合物(4)

中でも、スルホンアミド化合物(3)であるのが、硬化性の点で優れている。

【0077】本発明に用いる式(p)で表されるスルホンアミド誘導体は、i)下記式(q)で表されるイソシアネート化合物とアルコール、メルカプタン、アミン、酸アミド、シラノール等の分子内に活性水素を有する化合物を反応させるか、ii)下記式(r)で表されるスルホンアミド化合物と酸ハロゲン化物との反応により製造することができる。

【0078】

【化17】



【0079】下記式(q)で表されるスルホニルイソシアネート化合物としてはp-トルエンスルホニルイソシアネートを例示することができる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、n-プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレンシアンヒドリン、トリクロロエタノール等のモノオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ポリプロピレングリコールなどのジオールを例示することができる。メルカプタンとしてはメタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、ベンジルメルカプタン、トリエチレングリコールジメルカプタン、ポリスルフィドなどが例示できる。アミンとしては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、n-ブチルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ヘキサメチレンジアミンなどが例示できる。酸アミドとしてはアセトアミド、プロピオンアミド、ステアリン酸アミドなどが例示できる。シラノールとしては、トリメチルシラノール、シラノール末端ポリジメチルシロキサンなどが例示できる。

【0080】式(p)で表される化合物を上記のi)の方法で得る場合、式(q)で表されるスルホニルイソシアネート化合物と活性水素化合物の反応は、式(q)で表されるスルホニルイソシアネート化合物中のイソシアネート基と、アルコール、メルカプタン、アミン、酸アミド、シラノール等の活性基とが、当量になるようにスルホニルイソシアネート化合物と活性水素化合物とを混合し、-10℃~室温で、10分~2時間反応させることによって行われる。

【0081】式(p)で表されるスルホンアミド誘導体を上記のii)の方法で得る場合、式(r)で表されるスルホンアミド化合物としてはp-トルエンスルホンアミドを例示することができる。酸ハロゲン化物としては、アセチルクロリド、プロピオニルクロリド、ベンゾイルクロリドが例示できる。

【0082】式(p)で表されるスルホンアミド誘導体は、式(r)で表されるスルホンアミド化合物のアミノ基と、酸ハロゲン化物のハロゲンとが、当量になるようにスルホニルアミン化合物と酸ハロゲン化物を混合し、50~100℃で、2~10時間反応させることによって行われる。

【0083】式(p)で表されるスルホンアミド誘導体

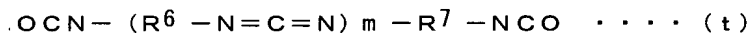
は、ポリウレタン成分100重量部に対して、0.005～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。0.005重量部より少ないと十分な促進効果は得られない。また、10重量部より多いと貯蔵安定性が悪くなる。また、式(p)の多くの化合物は結晶性の化合物であるため、トルエン、キシレン、アセトニトリル、メチルエチルケトン、アセトンなどの溶剤で溶液にしてからポリウレタン成分に加えるのが好ましい。このような溶剤は、ポリウレタン成分中に、1～5重量%含有させてもよい。

【0084】g) 有機ビスマス化合物

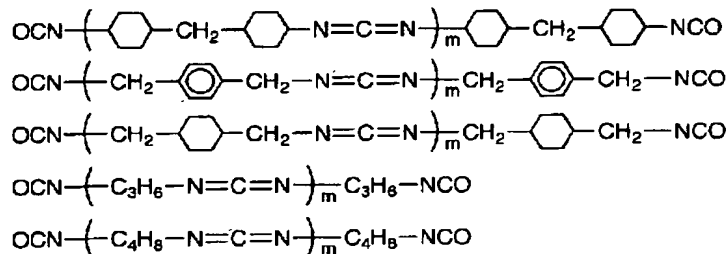
好ましくは有機ビスマスカルボキシレート化合物である。有機ビスマス化合物は、成分A)のポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレポリマー100重量部に対して、好ましくは、0.001～5.0より好ましくは、0.1～2.0重量部含有させる。

【0085】本発明の成分D)のカルボジイミド化合物は、 $R^1 N=C=NR^2$  で表される化合物およびポリカルボジイミド化合物の総称で、二酸化炭素のジイミド体に相当し、水、硫化水素、アルコール、チオール、アンモニアなどの求核試薬が容易に付化し、特にカルボン酸とは容易に反応する。

【0086】(1) モノカルボジイミド化合物には、



ここで、 $R^6$ 、 $R^7$  は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキレン基、アルキル基で置換されていてもよい脂環式アルキレン基、またはアルキル基で置換されていてもよい複素環を含むアルキレン基、置換されていてもよいアラルキル基である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、p-メチレンシクロヘキサン基、p-ジシクロヘキシレンメチレン基、p-キシリレン基、シクロヘキシレン基、モルフォリノアルキレン基等であることが好まし

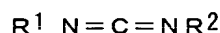


(各式中、mは、1～20を示す。)

が挙げられる。

【0090】脂肪族ジイソシアネートをカルボジイミド化して得られるポリカルボジイミド化合物の製造は、特に限定されないが、例えば、脂肪族ジイソシアネートを高温下でカルボジイミドと反応させて得たり、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド等の触媒を用いて室温下で反応させて得ることができる。

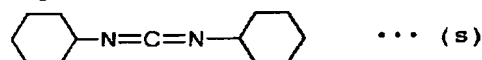
【0091】反応に用いる脂肪族ジイソシアネートとし



が例示される。ここで $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、アルキル基で置換されていてもよい脂環式アルキル基、またはアルキル基で置換されていてもよい複素環を含むアルキル基、置換されていてもよいアラルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、p-メチルシクロヘキサン基、p-ジシクロヘキシレンメチル基、p-キシリル基、シクロヘキシル基、モルフォリノアルキル基等であることが好ましく、さらに好ましくは、シクロヘキシル基、モルフォリノエチル基である。好ましくは、下記式(s)で示されるジシクロヘキシルカルボジイミド(DDC)、商品名スタバクゾールI等が用いられる。

【0087】

【化18】

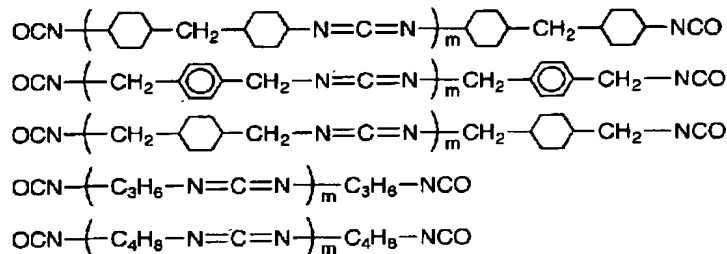


【0088】(2) ポリカルボジイミド化合物は、脂肪族ジイソシアネートをカルボジイミド化して得られるもので、下記一般式(t)で表される化合物であって、系中の水分も捕捉する働きを有する。

く、さらに好ましくは、シクロヘキシレン基、モルフォリノエチレン基である。mは、1～20、特に1～5であるのが好ましい。mが1～20のポリカルボジイミドを用いるので、系中の貯蔵安定性に影響を与える水分、カルボン酸の捕捉を十分に行える。

【0089】具体例は、水添MDIのカルボジイミド化から誘導されるポリカルボジイミド、HDIのカルボジイミド化から誘導されるポリカルボジイミド、

【化19】



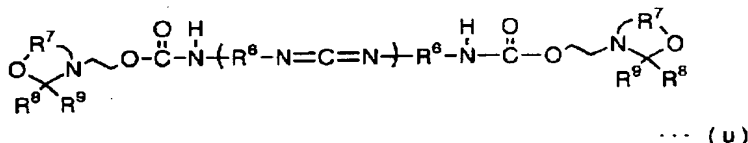
(各式中、mは、1～20を示す。)

ては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添MDI(H12MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)等が代表的である。脂肪族ジイソシアネートを用いると、水分、カルボキシル化合物との反応性が芳香族ジイソシアネートより高いため貯安性の改良が可能である。

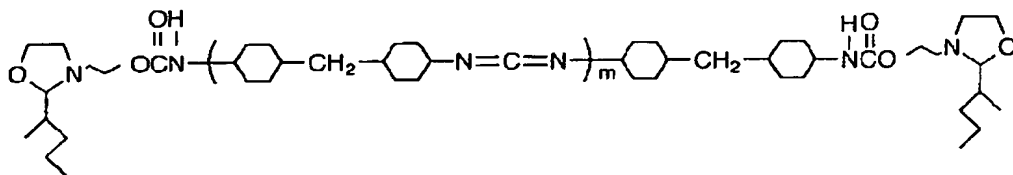
【0092】脂肪族ジイソシアネートのカルボジイミド化から誘導されるポリカルボジイミド化合物の配合量



【0093】一般に、一液型ウレタン組成物中には、各組成成分の製造工程で生じる酸や水分が存在したり、あるいは、触媒として酸を添加する場合もある。しかし、このような酸と水分によって、組成物の貯蔵安定性が低下する。本発明では、ポリカルボジイミド化合物の性質を利用して、貯蔵安定化剤として組成物に配合しているが、以下の二つの作用を通して組成物の貯蔵安定性に寄与している。第一は、系中に配合されている化合物に含まれている水分を捕捉する作用である。これらの水分は、貯蔵時に不必要にイソシアネート基間の架橋、およ

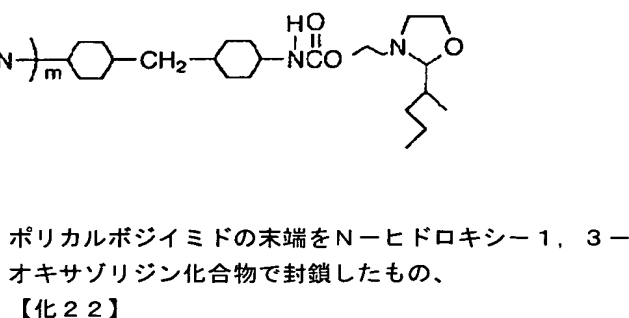


【0097】R<sup>7</sup> は、炭素数2~6を有するアルキレン基であって、特に炭素数2または3を有するアルキレン


$$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \sim \text{OCN} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \left( \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2 - \text{N}=\text{C}=\text{N} \right)_m \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{HO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{NCO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \sim \text{O} \end{array} \text{O}$$

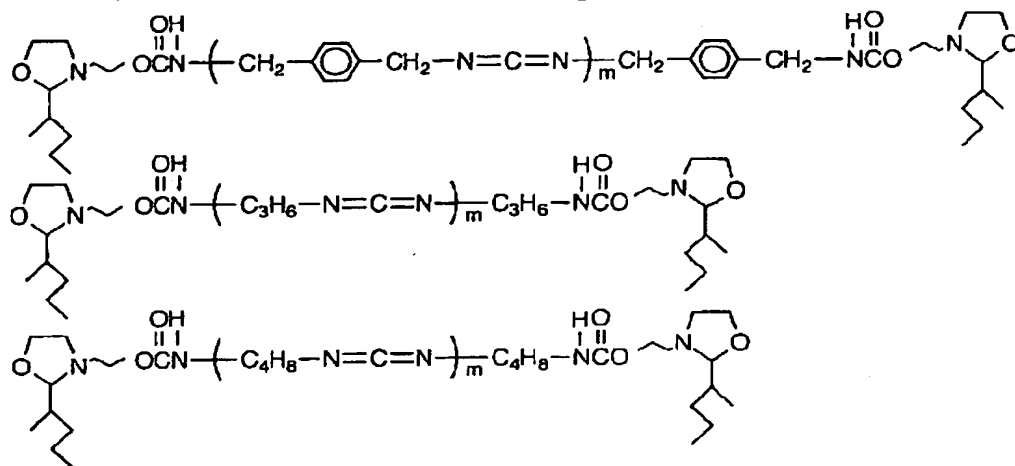
【0095】  
【化20】

【0098】具体例は、  
【化21】



で表される水添XDI変性品、

【化23】

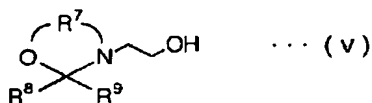


(各式中、mは、1~20を示す。)

が挙げられる。中でも、水添MDI変性品、水添XDI変性品が好ましい。

【0099】ビスオキサゾリジンポリカルボジイミド化合物の製造は、特に限定されないが、例えば、i) 脂肪族ジイソシアネートを高温下でカルボジイミドと反応させて得たり、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキسد等の触媒を用いて室温下で反応させて脂肪族ジイソシアネートをカルボジイミド化させてポリカルボジイミド化合物を合成し、さらにii) 得られたポリカルボジイミド化合物とN-ヒドロキシアシル-1, 3-オキサゾリジン化合物、例えば下記式(v)で示されるN-ヒドロキシアシル-1, 3-オキサゾリジン化合物

【化24】



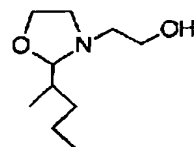
(式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> およびR<sup>9</sup> は、上記式(v)に記載の、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> およびR<sup>9</sup> の定義と同じ。)

【0100】とを、ポリカルボジイミド化合物のイソシアネート基とオキサゾリジン化合物が等量程度になるように混合して反応させて得ることができる。

【0101】反応に用いる脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロレンジイソシアネート(IPDI)、水添MDI(H<sub>12</sub>MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)等が代表的である。脂肪族ジイソシアネートを用いると、水分、カルボキシル化合物との反応性が芳香族ジイソシアネートより高いため貯蔵安定性の改良が可能となる。

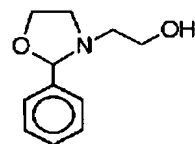
【0102】反応に用いるN-ヒドロキシアシル-1, 3-オキサゾリジン化合物としては、

【化25】



で表されるN-ヒドロキシアシル-2-(1-メチルブチル)-1, 3-オキサゾリジン、

【化26】



で表されるN-ヒドロキシアシル-2-フェニル-1, 3-オキサゾリジン等が挙げられる。

【0103】ビスオキサゾリジンポリカルボジイミド化合物の配合量は、成分A)のポリイソシアネート化合物またはウレタンプレポリマー100重量部に対し、0.1~10.0重量部、特に0.3~3.0重量部であるのが好ましい。配合量をこの範囲内としたのは、0.1重量部未満では貯蔵安定性が低下し、10.0重量部超ではやはり貯蔵安定性が低下するからである。

【0104】本発明の組成物は、以上の化合物の他に、必要に応じて、充填剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、難燃剤、チキソトロピー付与剤、シランカップリング剤、分散剤、酸化防止剤、溶剤等を配合してもよい。

【0105】充填剤としては、炭酸カルシウム、カーボンプラック、クレイ、タルク、酸化チタン、生石灰、カオリン、ゼオライト、ケイソウ土、塩化ビニルペーストレジン、ガラスバルーン、塩化ビニリデン樹脂バルーン等が挙げられ、単独で、または混合して使用することができる。

【0106】本発明の組成物は溶剤を用いてもよく、好ましくは芳香族系炭化水素溶媒を用いる。芳香族系溶剤

としては、キシレン、トルエン等がよい。

【0107】可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジラウリルフタレート（DLP）、ジブチルベンジルフタレート（BBP）、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、トリオクチルフォスフェート、トリス（クロロエチル）フォスフェート、トリス（ジクロロプロピル）フォスフェート、アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル、エポキシステアリン酸アルキル、エポキシ化大豆油等が挙げられ、単独で、あるいは混合して使用することができる。顔料としては、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料や、各種無機顔料が挙げられる。チキソトロピー付与剤としては、エアロジル（日本エアロジル社製）、デスパロン（楠本化成社製）等を挙げることができる。

【0108】帯電防止剤としては一般に、第4級アンモニウム塩やアミンなどのイオン性化合物、あるいはポリエチレングリコールやエチレンオキサイド誘導体などの親水性化合物を挙げることができる。接着付与剤としては、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。難燃剤としては、クロロアルキルホスフェート、ジメチルメルチルホスホネート、臭素、リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ジエチルビスヒドロキシエチルアミノホスフェート等が挙げられる。

【0109】本発明の一液ウレタン系接着剤組成物の製造方法は、特に限定されないが、好ましくは各成分に、必要に応じてその他の添加剤を加えて減圧または不活性雰囲気下に十分混練し、均一に分散させて組成物とするのがよい。

【0110】本発明の組成物の好ましい例には、以下のものが挙げられる。

〔1〕 A) ポリイソシアネート化合物もしくはウレタンプレポリマーと

B) オキサゾリジン化合物と成分C) が、群e) オルトギ酸エステルおよびまたは有機珪酸エステル、群f) p-トルエンスルホニルイソシアネートと含酸素有機化合物および硫黄化合物との混合物あるいは付加物、ならびに群g) 有機ビスマス化合物の化合物から少なくとも1以上選ばれる化合物である場合。この組成物は、非常に優れた硬化性と良好な貯蔵安定性を有する等の特性がある。好ましくは、成分A) 100重量部に対し、B) 0.1~20重量部、C) 0.1~5.0重量部とするのが安定した良好な硬化性を得るのに望ましい。

【0111】〔2〕 上述の組成物〔1〕に、さらに成分D) のカルボジイミド化合物を含有する組成物。この組成物は、非常に優れた硬化性と良好な貯蔵安定性を有する等の特性がある。成分C) と成分D) の好ましい組み合わせは、それぞれ、成分C) オルトギ酸エステル、有

機珪酸エステルに対し、成分D) カルボジイミド化合物を用いることである。その理由は、主に硬化性を損なうことなく貯蔵安定性を向上させるためである。好ましくは、成分A) 100重量部に対し、B) 0.1~20重量部、C) 0.1~5.0重量部、D) 0.1~2.5重量部とするのが安定した良好な硬化性を得るのに望ましい。

【0112】

【実施例】以下に、実施例を用いて、具体的に説明するが、これによって本発明の範囲は、限定されるものではない。

【0113】〔1〕表1に示す組成物の製造と評価

〔潜在性硬化剤Iの合成〕1L三つ口フラスコにジエタノールアミン100.1g、ベンゼン100mlを入れた。得られた溶液に2-メチルペンタナール100.2gを滴下した。滴下終了後、フラスコを油浴に浸漬し、反応混合物を還流条件下で8時間反応させた。さらに反応混合物からベンゼンを留去させ、前述のヒドロキシアルキルオキサゾリジン（2）であるN-ヒドロキシエチル-2-（1-メチルブチル）-1,3-オキサゾリジン187gを得た。この2-（1-メチルブチル）-3-オキサゾリジンエタノール100gとキシリレンジイソシアネート51.5gを室温で混合し、50℃で1時間、さらに80℃で8時間反応させた。収量151g。

【0114】〔潜在性硬化剤II〕エステルオキサゾリジン バイエル社製 商品名ハードナーOZ、前述のエステルオキサゾリジン（2）

（実施例1-1~1-7、比較例1-1~1-4）

〔ベースレジンの製造例〕57重量部の水酸基を3個有する平均分子量5000のポリオキシプロピレントリオール（旭硝子（株）製）と、23重量部の水酸基を2個有する平均分子量2000のポリプロピレンエーテルジオール（三洋化成工業（株）製）を反応容器に入れ、110℃、50mmHgで2時間減圧脱水した。この後、反応生成物を80℃に冷却し、9.1重量部の2,4-トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）と2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI）の混合物（2,4-TDI：2,6-TDI=80：20）を攪拌しながら添加し、遊離イソシアネートが2.2%になるまで反応させて、末端イソシアネート基1.4%のポリウレタンプレポリマーTDIプレポリマーを得た。

【0115】次いで、このTDIプレポリマーに、19.6重量部のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（MDI、MD化成（株）製）を加えて攪拌した。ここに、予め脱水しておいた85重量部の平均分子量5000のポリオキシプロピレントリオールと、35重量部の平均分子量2000のポリプロピレンエーテルジオールを添加し、80℃で遊離イソシアネートが1.8%になるまで反応させて、MDIプレポリマーとして、ウレタンプレポリマー組成物を得た。

【0116】このウレタンプレポリマー100重量部を、乾燥窒素ガスを封入した混練容器にいれ、さらに充填剤として丸尾カルシウム（株）製の重質炭酸カルシウム（スーパー1500）を120重量部と、親水性シリカとして日本アエロジル社製のアエロジル200を10重量部と、可塑剤として三菱化成ビニル（株）製のジオクチルフタレート（DOP）を40重量部、シランカップリング剤として日本ユニカー（株）製のA-187を1重量部、及び溶剤として関東化学（株）製のキシレンを17重量部加えて、真空攪拌装置中で十分に混練し、マスターバッチレジンとした。さらに、これに表1に示す下記の成分を各々の量混練し、一成分型ウレタン組成物を得た。

オルトギ酸メチル：HC（OMe）<sub>3</sub>

有機珪酸エステル：信越化学工業（株）製：商品名KF-910

Ad-Ti：住友バイエルウレタン（株）製：商品名アディティブTi（P-ートルエンシルホニルイソシアネート）

カルボジイミド：ジシクロヘキシルカルボジイミド

（DDC）、前述の式（S）の化合物

【0117】〔水添MDI変性ポリカルボジイミド化合物の製造〕100重量部の水添MDI（バイエル社製のディスモジュールW）に25重量部のキシレンを加え、攪拌溶解させ、これにカルボジイミド化触媒としてテトライソプロポキシチタン（日本曹達製のTPT-100）を0.75g加え、120℃で15時間還流させた。イソシアネート含有率が4.2%となったところで加熱を止め、放冷させた後、75重量部のキシレンを追加しポリカルボジイミド化合物を得た（CIHM）。

【0118】得られた各ウレタン組成物について、混練直後の初期粘度および60℃で3日放置後の粘度（貯蔵安定性）をB型粘度計によって測定した。また、ウレタン組成物をガラス板上に塗布し、20℃、相対湿度65%の条件下で、ポリエチレンテレフタレート製の板がウレタン組成物に付着しなくなるまでの時間を計測し、タックフリータイム（硬化速度）を測定した。

【0119】

【表1】

表 1

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	実施例 1-11	実施例 1-12
ウレタンプレポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
重質炭酸カルシウム	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
アエロジル200	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
A187	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DOP	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
キシレン	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
潜在性硬化剤 I II	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
オルトギ酸メチル 有機珪酸エステル Ad-Ti/オルトギ酸メチル	2	2	2	2	1 1	1 1	0.5/ 2	2 0.5/ 2	2	1 1	0.5/ 2	2 0.5/ 2
DCC CIHM	-	1	-	1	1	1	-	1	1	1	-	1
2-エチルヘキサン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化性 T.F.T. (20℃)	90	100	110	110	100	100	60	70	110	110	70	80
貯蔵安定性 初期 VIS #7Z[P]	45,000	46,000	49,000	48,000	47,000	47,000	48,000	47,500	48,500	48,000	47,500	48,000
60℃×3日 VIS ボアズ [P]	75,000	65,000	60,000	60,000	60,000	70,000	70,000	65,000	70,000	75,000	75,000	75,000

【0120】

【表2】

表 1 (その2)

	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4
ウレタンプレポリマー	100	100	100	100
重質炭酸カルシウム	120	120	120	120
アエロジル 200	10	10	10	10
A187	1	1	1	1
DOP	40	40	40	40
キシレン	17	17	17	17
潜在性硬化剤 I	0	5		5
II	0		5	
オルトギ酸メチル 有機珪酸エステル Ad-Ti / オルトギ酸メチル	-	-	-	-
DCC CIHM	-	-	-	-
2-エチルヘキサン酸	-	-	-	2
硬化性 T. P. T. (20℃)	400	180	210	60
貯蔵安定性 初期 VIS #7[P]	45,000	45,000	48,000	46,500
60℃X3日VIS ボアズ [P]	65,000	90,000	110,000	固化

【0121】 [2] オキサゾリジン環の開還促進化合物 C) が、それぞれ前述のスルホンアミド化合物 (1) ~ (4) である場合の表 2 に示す組成物の製造と評価。

〔ウレタンプレポリマー (2-a) の合成〕 数平均分子量 3000 のポリプロピレングリコール 850 g、数平均分子量 3000 のポリプロピレントリオール 150 g およびジオクチルフタレート 300 g を混合し、さらにジフェニルメタンジイソシアネート 134 g を加えて、

80℃で10時間、攪拌しながら反応させて、イソシアネート基の含有率 1.1% のウレタンプレポリマー (2-a) を合成した。

〔ウレタンプレポリマー (2-b) の合成〕 上記ウレタンプレポリマー (2-a) 合成後、先述のヒドロキシアルキルオキサゾリジン (2) を 7.0 g 加え、80℃で8時間反応させて、オキサゾリジン基末端を一部含有するウレタンプレポリマー (2-b) を合成した。

【0122】 (実施例 2-1~2-7) ウレタンプレポリマー (2-a) またはウレタンプレポリマー (2-b) [ポリウレタン成分] に、下記表 2 に記載のオキサゾリジン成分、p-トルエンスルホニルイソシアネート、含酸素有機化合物、およびその他の添加剤を順次この順で加えて十分に混練し、組成物を得た。得られた組成物の初期粘度を B 型粘度計を用いて測定した。さらに、これらの組成物について 70℃で 24 時間後の粘度を測定した。また、得られた各組成物を、縦 100mm × 横 100mm × 厚さ 5mm のシート状に成形し、タックフリータイムを測定した。タックフリータイムは、シート状成形物を指で押さえても成形物が指に付かなくなるまでにかかった時間 (分) で示す。結果を表 2 に示す。

【0123】 (比較例 2-1~2-6) 組成物の各成分を下記表 2 に示す配合にする以外は、実施例 2-1 と同様の方法で組成物を得、各組成物の物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0124】

【表 3】

表 2

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7
ウレタンプレポリマー(2-a)	100	100	100	100	100	100	
ウレタンプレポリマー(2-b)							100
重質炭酸カルシウム* <sup>1</sup>	120	120	120	120	120	120	120
親水性シリカ* <sup>2</sup>	10	10	10	10	10	10	10
ジオクチルフタレート	20	20	20	20	20	20	
ビスオキサゾリジン* <sup>3</sup>	7	7	7	7	7		
オキサゾリジンシリルエーテル* <sup>4</sup>						10.0	
p-トルエンスルホンイソシアネート* <sup>5</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0
ギ酸メチル	1.0					1.0	5.0
酢酸メチル		1.0					
2-エチルヘキサン酸			1.0				
ブチルグリシジルエーテル				1.0			
テトラヒドロチオフェン					1.0		
初期粘度 20℃ (Ps)	55000	55000	58000	50000	54000	60000	62000
70℃×24時間後 20℃ (Ps)	68000	65000	65000	55000	59000	67000	70000
タックフリータイム (min)	10	20	25	180	180	15	150

【0125】

【表4】

表 2 (その2)

	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5	比較例 2-6
ウレタンプレポリマー(2-a)	100	100	100	100	100	100
重質炭酸カルシウム* <sup>1</sup>	120	120	120	120	120	120
親水性シリカ* <sup>2</sup>	10	10	10	10	10	10
ジオクチルフタレート	20	20	20	20	20	20
ビスオキサゾリジン* <sup>3</sup>		7				7
ジアザビスクロオクタン トリス(ジメチルアミノ メチル)フェノール ジブチルチンジラウレート 2-エチルヘキサン酸	—	—	0.01	0.5	0.1	1
初期粘度 20℃ (Ps)	50000	55000	70000	61000	70000	56000
70℃×1 day 20℃ (Ps)	55000	100000	固化	固化	固化	120000
タックフリータイム (min)	8hr	180min	5min	20min	10min	3hr

【0126】注) 各成分の量は、重量部を示す。

\*<sup>1</sup>: 丸尾カルシウム(株)製のスーパー1500\*<sup>2</sup>: 日本アエロジル社製のアエロジル200\*<sup>3</sup>: 住友バイエルウレタン(株)製のハードナーOZ\*<sup>4</sup>: オキサゾリジンシリルエーテル(シリコンIII)

2-(2-メチルブチル)-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン100g、テトラエトキシシラン32.7g、トルエン50g、チタンテトライソプロポキ

シドの50%キシレン溶液0.5gの混合物を80℃で2時間、140℃で3時間、副生するエタノールをトルエンで共沸させながら反応させた。その後、未反応物およびトルエンを減圧下で留去させた。生成物は赤外吸収スペクトルより水酸基がないこと、および<sup>1</sup>H NMRでエトキシ基が存在していないことを確認した。生成物は、前述のオキサゾリジンシリルエーテル(3)で示される構造式を有する。

\*5：住友バイエルウレタン（株）製のアディティブTi  
【0127】 [3] 表3に示すその他の組成物の製造と評価

【ウレタンプレポリマー（3-a）の合成】数平均分子量3000のポリプロピレングリコール850g、数平均分子量3000のポリプロピレントリオール150gおよびジオクチルフタレート300gを混合し、さらにジフェニルメタンジイソシアネート124gを加えて、80℃で10時間、攪拌しながら反応させて、イソシアネート基の含有率0.7%のウレタンプレポリマー（3-a）を合成した。

【0128】（実施例3-1～3-6、比較例3-1～

3-3）ウレタンプレポリマー（3-a）に、表3に示す成分をそれぞれ表3に示す量で混練し組成物を得た。得られた組成物の初期粘度をB型粘度計を用いて測定した。さらに、これらの組成物について50℃で7日後の粘度を測定した。また、得られた各組成物を、縦100mm×横100mm×厚さ5mmのシート状に成形し、タックフリータイムを測定した。タックフリータイムは、シート状成形物を指で押さえても形成物が指に付かなくなるまでにかかった時間（分）で示す。結果を表3に示す。

【0129】

【表5】

表 3

		実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5	実施例 3-6	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3
成分A)	ウレタンプレポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ベース	カーボンブラック	100	100	100	100	100	100	100	100	100
レジン	ジオクチルフタレート	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	キシレン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
成分B)	エステルオキサゾリジン	5	5	5	5	5	5	0	5	5
成分C)	オルトギ酸メチル 有機珪酸エステル アディティブTi／オルトギ酸メチル 有機ビスマス化合物	3	2	2	0.5 / 2	0.5 / 2	0.5 / 2 0.1			
成分D)	カルボジイミド化合物			1.5		1.5	1.5			
その他	2-エチルヘキサン酸									1
評 価	タックフリータイム（分）	90	90	90	40	40	20	480	240	60
	初期粘度(PS)	100	110	110	115	120	120	100	100	120
	50℃ 7 日後の粘度(PS)	280	200	150	210	150	200	140	210	×

【0130】表3中記載の成分は具体的には以下のとおりである。

カーボンブラック：旭カーボン（株）製 アサヒサーマル

ジオクチルフタレート：三菱化学社製 商品名ダイアサイザーDOP

エステルオキサゾリジン：バイエル社製 商品名ハードナーOZ

前述の化学式エステルオキサゾリジン（2）で示される。

【0131】有機珪酸エステル：信越化学工業社製 商品名KF910

アディティブTi（Ad-Ti）：住友バイエルウレタン（株）製（P-トルエンスルホニルイソシアネー

ト）

有機ビスマス化合物：日東化成社製 商品名coscat #83

カルボジイミド化合物：DCC試薬

2-エチルヘキサン酸：試薬

【0132】

【発明の効果】本発明の湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、硬化性に優れていて、貯蔵安定性にも優れ、硬化時に発泡しない。また、硬化促進剤として塩化水素を用いた場合に起こるような刺激臭や被着体の腐食も生じない。また、オキサゾリジン環の開環促進化合物を適切に選択したり、組合わせて用いることにより、種々の商品の要求性能にあわせた硬化性を設計することができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K	3/10		C 0 9 K	3/10 D
(31)優先権主張番号	特願平 7 - 180040		(31)優先権主張番号	特願平 7 - 272370
(32)優先日	平 7 (1995) 7 月 17 日		(32)優先日	平 7 (1995) 10 月 20 日
(33)優先権主張国	日本 ( J P )		(33)優先権主張国	日本 ( J P )
(31)優先権主張番号	特願平 7 - 220113		(72)発明者	石 川 和 憲
(32)優先日	平 7 (1995) 8 月 29 日			神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株
(33)優先権主張国	日本 ( J P )			式会社平塚製造所内
			(72)発明者	奥 平 浩 之
				神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株
				式会社平塚製造所内